81 HELSINKI 1927
THESIS

Über orthokinetische und perikinetische Koagulation.

Theorie der Strömungskoagulation und Beitrag zur Koagulationstheorie von M. v. Smoluchowski und H. Müller mit experimentellen Untersuchungen zur Koagulation der kolloid- und grobdispersen Systeme und zur Schlämmanalyse.

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY JAN 25 1928

Von

Pauli Tuorila,

Doktor der technischen Wissenschaften, Magister philosophiae.

Diese Abhandlung wird mit Genehmigung der land- und forstwirtschaftlichen Fakultät der Universität zu Helsinki am 30. Mai 1927 um 12 Uhr mittags im historisch-philologischen Lehrsaal zur öffentlichen Verteidigung vorgelegt.

LANE MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
MEDICAL CENTER
STANFORD, CALIF. 94305

DRESDEN und LEIPZIG 1927.
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung.

3788
H46T
Unclassed Thesis

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153521_0004

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 3

A. Ein Versuch zur mathematischen Formulierung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes 13

I. Einige Schlußfolgerungen aus den M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien, die für die mathematischen Betrachtungen der orthokinetischen Koagulation grundlegend sind 13

a) M. v. Smoluchowskische Koagulationstheorie und die Prüfung ihrer Gültigkeit mit Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen und Gold- und Paraffinsolen 13

b) H. Müllersche Erweiterung der M. v. Smoluchowskischen Theorie für die polydispersen Systeme 23

II. Diskussion der Faktoren, die für die Wirkungsgröße der orthokinetischen Koagulation bestimmend sind 27

a) Die Fall-(Bewegungs-)Geschwindigkeit der Teilchen Die Stokessche Gleichung 27

b) Die Abhängigkeit des orthokinetischen Koagulationsverlaufes vom Radienverhältnis der großen und kleinen Teilchen. Der Hautraum 30

III. Die Berechnung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes . . 38

a) Rasche Koagulation 38

α) Berechnung für den Fall, daß praktisch keine Koagulation durch die Brownsche Molekularbewegung im System stattfindet. Berechnung für Systeme mit kleinen Anfangsteilchenzahlen 38

β) Berechnung des Koagulationsverlaufes für den Fall, daß neben der orthokinetischen Koagulation die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung bei der Teilchenaggregation wirksam ist. Berechnung für Systeme mit großen Anfangsteilchenzahlen 48

b) Langsame Koagulation. Ableitung der Formeln für die langsame Koagulation aus den für die rasche Koagulation aufgestellten Gleichungen 53

B. Experimentelle Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie . . 54

I. Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit großen sedimentierenden Teilchen 54

a) Die Prüfung der Theorie mit Quarzsuspensionen 54

1. Die Versuchsanordnung 54

2. Die praktische Durchführung der Berechnungen 57

3. Versuche mit einem Gemisch zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien in der feineren Fraktion von 0,5 bis 2 μ und in der gröberen Fraktion von 7 bis 10 μ variieren . . 58

4. Versuche mit einem Gemisch zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien bei der feineren Fraktion von 0,5 bis 2 μ und bei der gröberen Fraktion von 8 bis 24 μ variieren . . 68

5. Versuche zur Bestimmung der Größe der Quarzteilchen, die nicht mehr orthokinetisch koagulierend wirken 71

6. Prüfung der Theorie mittels einer polydispersen Quarzsuspension mit Teilchen aller Radiengrößen 77

b) Die Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit Hilfe von Tonsuspensionen 84

1. Versuche mit einem Gemisch zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien bei der feineren Fraktion von 0,5 bis 2 μ und bei der gröberen Fraktion von 6 bis 24 μ variieren . . 84

2. Versuche zur Bestimmung der Größe der Tonteilchen, die nicht mehr orthokinetisch koagulierend wirken 86

II. Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit kolloiden Systemen. Untersuchungen mit Goldsolen 89

a) Einleitung 89

b) Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Zentrifugierens auf die Koagulation polydisperser Goldsole 90

C. Einige Koagulations- und Sedimentationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der orthokinetischen Koagulationstheorie und den in dieser Arbeit entwickelten Betrachtungen 97

I. Über die Bildung von Schichten in koagulierenden Suspensionen 97

II. Autokatalytischer Koagulationsverlauf 107

D. Diskussion der Wirkungen der orthokinetischen Koagulation bei der Durchführung der mechanischen Bodenanalyse 109

I. Allgemeine Betrachtung 109

II. Eine Verbesserung des G. Wiegnerschen Schlämmapparates und eine Berechnungsmethode zur Ermittlung der Größenordnung der Wirkung der orthokinetischen Koagulation bei der Schlämmanalyse 114

E. Zusammenfassung der Resultate 119

Einleitung.

Einige der bedeutendsten Untersuchungen über den Koagulationsmechanismus kolloider Systeme sind wohl die theoretischen Arbeiten von M. v. Smoluchowski[1]) und H. Müller[2]). Diese Autoren haben mathematisch Koagulationstheorien entwickelt, die vollständig den Koagulationsmechanismus kolloider Systeme unter den gewöhnlichen Verhältnissen beschreiben. Die Theorien sind in vielen Richtungen experimentell geprüft und ihre Richtigkeit ist nachgewiesen worden. In den meisten untersuchten Fällen ist der experimentell bestimmte Koagulationsverlauf ganz gleich mit dem theoretisch berechneten.

Die Grundlagen dieser Theorien sind zuerst von M. v. Smoluchowski (1916) entwickelt worden. H. Müller hat diese M. v. Smoluchowskischen Betrachtungen später (1924) noch in einem wichtigen Fall ergänzt.

M. v. Smoluchowski benutzte für seine Betrachtungen zuerst die Idee, daß die Stabilität kolloider Systeme abhängig sein muß von dem Verhältnis der zwischen Kolloidteilchen wirkenden Abstoßungs- und Anziehungskräfte. In einem stabilen kolloiden System berühren sich die Teilchen nicht, sondern es wirkt zwischen ihnen eine Abstoßung.

Nach den Untersuchungen von J. Perrin[3]) und Costantin[4]), die diese Abstoßung experimentell konstatiert haben, kommen sich in einer sehr stabilen, konzentrierten Gummiguttemulsion die Teilchen nicht näher als bis zum 1,7fachen Teilchenradius. Bis zu diesem Abstand kann also diese Abstoßungskraft wirken. Als Ursache der Abstoßung muß man das elektrische Grenzflächenpotential zwischen Kolloidteilchen und Dispersionsmittel, d. h. das elektrokinetische Potential der Kolloidteilchen betrachten. Dieses elektrokinetische Potential bestimmt in den meisten Fällen die Stabilität der kolloiden Systeme[5]). Ist dieses Potential groß, so ist auch die Abstoßung zwischen zwei Teilchen groß; die Teilchen kommen nicht nahe aneinander und können sich nicht vereinigen, woraus folgt, daß das kolloide System

[1]) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 557, 583 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129 (1917).
[2]) Hans Müller, Koll.-Zeitschr. **38**, 1 (1926).
[3]) Compt. rend. **158**, 1168 (1914).
[4]) Compt. rend. **158**, 1171 (1914); Ann. de Phys. (9) **3**, 101 (1915).
[5]) Vgl. W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385—400 (1900); A. v. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174—206 (1912); R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 145—150 (1914); F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 186—212 (1914).

stabil sein muß. Wenn das elektrokinetische Potential kleiner ist, so ist auch die Abstoßung kleiner, einige Teilchen können sich berühren und aneinander haften. Das kolloide System koaguliert langsam. Ist das elektrokinetische Potential sehr klein oder Null, so ist praktisch keine Abstoßung vorhanden, die Teilchen können sich beliebig berühren und aneinander adhärieren. Das System koaguliert dann rasch.

Aus der Tatsache, daß die Teilchen aneinander haften, folgt, daß zwischen ihnen Anziehungskräfte wirken müssen. Über die Art dieser Anziehungskräfte weiß man bis jetzt noch nichts Sicheres. R. Zsigmondy[1]) nimmt an, daß diese Kräfte von derselben Art wie die Gitterkräfte in Kristallen seien. Tatsache ist nur, daß die Teilchen aneinander haften können, wenn das elektrokinetische Potential klein genug ist. Die Größe dieses elektrokinetischen Potentials wird durch die Konzentration der Elektrolyte im System bestimmt.[2]) Im allgemeinen ist das elektrokinetische Potential klein, wenn im System viele Elektrolyte oder Ionen vorhanden sind, und groß, wenn die Menge der Ionen klein ist. Dementsprechend sind auch die Stabilitäts- und Koagulationsverhältnisse der Kolloide durch den Elektrolytgehalt des Systems bestimmt. Setzt man zu einem stabilen kolloiden System solche Elektrolyte, die das elektrokinetische Potential erniedrigen, so beginnt das System zu koagulieren, zuerst langsam, dann schneller und schneller mit steigendem Elektrolytzusatz und mit kleiner werdendem Potential.

Die Koagulationsgeschwindigkeit erreicht bei einer bestimmten Elektrolytkonzentration einen Grenzwert, der auch bei weiterem Elektrolytzusatz nicht überschritten wird. Das elektrokinetische Potential ist dann bis zum Nullwert erniedrigt, und das Sol koaguliert mit maximaler Geschwindigkeit.

Den Zustand dieser maximalen Koagulationsgeschwindigkeit nennt man, wie schon erwähnt, die „rasche" Koagulation. Alle kleineren Koagulationsgeschwindigkeiten gehören zum Gebiet der „langsamen" Koagulation. Die Elektrolytkonzentrationen, innerhalb derer die Koagulationsgeschwindigkeit sich mit der Menge der Elektrolyten ändert, bilden nach Zsigmondy eine „Schwellenzone".[3]) Wie schon früher erwähnt, benutzte M. v. Smoluchowski für seine mathematischen Betrachtungen zuerst die Idee, daß die Stabilität kolloider Systeme von dem Verhältnis der zwischen Kolloidteilchen wirkenden

[1]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen (1917), 1.

[2]) Vgl. z. B. R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 145–150 (1914); H. Freundlich u. H. P. Zeh, Zeitschr. f. physik. Chem. **114**, 66–88 (1925).

[3]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen; Math.-Phys. Kl. (1917), 1.

Abstoßungs- und Anziehungskräfte abhängig sein muß. Auf die Wirkungsart der Kräfte selbst wird nicht eingegangen, sondern die Berechnungen werden durchgeführt für den Fall der raschen Koagulation, während der keine Abstoßung zwischen verschiedenen Teilchen vorhanden ist und nur die Anziehung wirken kann. Es werden die Kräfte durch eine Wirkungssphäre vom Radius A_1 derart ersetzt, daß die Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung der Mittelpunkte der kugelförmigen Teilchen größer ist als A_1, daß jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunktsentfernung auf A_1 herabsinkt. A_1 nennt man „Attraktionsradius" oder „Wirkungsradius". Der kleinste Wert, den der Radius der Wirkungssphäre A_1 haben kann, ist offenbar das Doppelte des Teilchenradius ϱ, also $A_1 = 2\,\varrho$, denn dann berühren sich die beiden Teilchen gerade. Ein solches Doppelteilchen kann ein weiteres Einzelteilchen oder auch ein anderes Doppelteilchen in derselben Weise aufnehmen. Der Mechanismus, der die Teilchen in die Wirkungssphäre eines anderen Teilchens treibt, ist die Brownsche Molekularbewegung. M. v. Smoluchowski berechnet zunächst die Zahl der Einzelteilchen, die infolge der Brownschen Bewegung bis zur Wirkungssphäre eines ruhenden Teilchens diffundieren, und dehnt dies Ergebnis auf eine große Zahl von Teilchen aus, die sich in Molekularbewegung befinden. Dann berechnet er die Anzahl der doppelten, dreifachen, vierfachen usw. Teilchen zu verschiedenen Zeiten nach dem Koagulationsbeginn. Die Berechnung für diese mehrfachen Teilchen ist nicht mehr streng quantitativ, sondern sie beruht auf der Annahme, daß die Diffusion dieser mehrfachen Teilchen auf die gleiche Art vor sich gehe wie bei den kugelförmigen Primärteilchen. Durch Summieren der Gleichungen für die Zahl der Primärteilchen und der verschiedenen mehrfachen Teilchen bekommt er auch eine Formel für die Abnahme der Gesamtteilchenzahl. Diese M. v. Smoluchowskischen Formeln beschreiben, wie erwähnt, zunächst nur den Verlauf der raschen Koagulation. M. v. Smoluchowski hat aber seine Theorie auch auf den Fall der langsamen Koagulation ausgedehnt. Nach ihm unterscheidet sich die langsame Koagulation von der raschen nur dadurch, daß von den Teilchen, die in die Wirkungssphäre eines andern kommen, nur ein gewisser Prozentsatz adhäriert, während bei der raschen Koagulation alle diese Teilchen haften bleiben. Diesen Bruchteil, der den zeitlichen Verlauf der langsamen Koagulation bestimmt und der von der Elektrolytkonzentration abhängig ist, setzt er in seine Formeln über die rasche Koagulation ein und bekommt

so Gleichungen, die auch den Verlauf der langsamen Koagulation beschreiben.

Die Theorie von M. v. Smoluchowski läßt sich gut experimentell bestätigen. Die Prüfung hat zuerst M. v. Smoluchowski selbst vorgenommen an Daten, welche ihm R. Zsigmondy[1]) zur Verfügung stellte. R. Zsigmondy zählte für diesen Zweck die Primärteilchen in ziemlich feinen, monodispersen Goldsolen während der raschen Koagulation aus. A. Westgren und J. Reitstötter[2]) prüften die Theorie durch Bestimmung der Abnahme der Gesamtteilchenzahl in ziemlich groben, monodispersen, rasch koagulierenden Goldsolen. H. R. Kruyt und A. E. v. Arkel[3]) wiesen die Gültigkeit der Theorie durch quantitative Untersuchungen bei der Koagulation an Selensolen nach. R. Wintgen und A. Ehringhaus[4]) zeigten ihre Richtigkeit an Goldzerteilungen in geschmolzenem Glas und H. Lachs und Stephanie Goldberg[5]) für Goldhydrosole bei verschiedenen Temperaturen.

P. Tuorila[6]) zeigte, daß die Theorie auch für die rasche Koagulation von amikroskopischen Goldsolen mit sehr hohen Anfangsteilchenzahlen und mit sehr kleinen Teilchen gültig ist. Auch die Berechnung mit verschiedenen Formeln für die Aggregate beliebig vieler Primärteilchen stimmte sehr gut mit der Beobachtung überein. Ferner ergab sich, daß die M. v. Smoluchowskische Theorie auch für die rasche Koagulation von praktisch monodispersen Kaolin- und Tonzerteilungen gültig ist.

Nach allen erwähnten Untersuchungen ist das Verhältnis des Attraktionsradius (A_1) zum Teilchenradius ϱ, also $\left(\frac{A_1}{\varrho}\right)$, ziemlich konstant und variiert praktisch zwischen 2 und 3, also die Teilchen haften praktisch erst beim Berühren aneinander. Somit machen sich die Anziehungskräfte erst bei starker Annäherung bemerkbar, wie das bei Molekularattraktion stets der Fall ist. Die experimentell bestimmten und nach den M. v. Smoluchowskischen Formeln berechneten Teilchenzahlen

---

[1]) R. Zsigmondy, Göttinger Nachr. 1917; Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 600—639 (1918).

[2]) A. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 750 bis 762 (1918).

[3]) H. R. Kruyt u. A. E. v. Arkel, Rec. d. trav. chim. des Pays Bas **39**, 656 (1920).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 301 (1923).

[5]) H. Lachs und S. Goldberg, Koll.-Zeitschr. **13**, 116—119 (1922).

[6]) P. Tuorila: Kolloidchem. Beih. **22**, 192—344 (1926) und G. Wiegner u. P. Tuorila, Koll.-Zeitschr. **38**, 3—22 (1926).

stimmen überhaupt in allen Versuchsreihen sehr gut miteinander überein. Nur eine kleine, praktisch unbedeutende Abweichung von der Theorie ist beobachtet worden. Längere Zeit nach dem Koagulationsbeginn sind nämlich beinahe in allen Versuchsreihen die berechneten Zahlen etwas kleiner als die beobachteten. Die folgenden zwei Ursachen könnten nach R. Zsigmondy[1]) zur Erklärung dieser Abweichungen dienen: entweder schützen die im Wasser als Verunreinigung vorkommenden Kolloide die Teilchen vor der Koagulation, oder die Betrachtungen von M. v. Smoluchowski über die Koagulation der mehrfachen Teilchen stimmen nicht völlig.

Auch für die langsame Koagulation sind die M. v. Smoluchowskischen Formeln geprüft worden. Eine exakte Prüfung hat A. Westgren[2]) durch Auszählen der Goldultramikronen in vielen Versuchsreihen durchgeführt. Er kommt zu einer weitgehenden Bestätigung der Theorie. Zu analogen Resultaten kommt auch P. Tuorila[3]) in seinen Untersuchungen über die Koagulation von Goldsolen. Ebenso wurde die Theorie bestätigt von H. Lüers[4]), der die Flockungsverhältnisse an Kongorubin bestimmte.

Es gibt jedoch auch Untersuchungsresultate betr. die langsame Koagulation kolloider Systeme, die nicht direkt mit den M. v. Smoluchowskischen Theorien übereinzustimmen scheinen. Es handelt sich um die Fälle, bei denen der Koagulationsverlauf ein deutliches autokatalytisches Gepräge hat; die Koagulationszeitkurve hat dann eine S-förmige Gestalt. Unmittelbar nach dem Zusatz der Elektrolyten sind die Veränderungen des Soles klein, die geflockte Menge nimmt dann nach einiger Zeit stark zu, oder die Teilchenzahlen nehmen stark ab, um schließlich wieder langsamer einem Endzustande zuzustreben. Nach M. v. Smoluchowski sollten die Koagulationszeitkurven für die langsame Koagulation jedoch keineswegs S-förmig sein. Nach diesem Autor unterscheidet sich die langsame Koagulation, wie erwähnt, angenähert nur dadurch von der raschen, daß bei ihr nicht alle Zusammenstöße oder Berührungen der Micellen zur Teilchenvereinigung führen, sondern nur ein Bruchteil davon, der von der Elektrolytkonzentration abhängig ist. Der Koagulationsvorgang geht dementsprechend bei der langsamen Koagulation genau so vor sich wie bei der raschen, nur wird die gleiche prozentuale Veränderung bei

[1]) Loc. cit. S. 6.
[2]) A. Westgren, Archiv for Kemi, Min. oeh Geologie **7**, No. 6 (1918).
[3]) Loc. cit., S. 6.
[4]) H. Lüers, Koll.-Zeitschr. **27**, 123 (1920).

der langsamen Koagulation erst nach längerer Zeit erreicht als bei der raschen. Man kann also nach dieser Theorie von einer Koagulationszeitkurve der raschen Koagulation zu einer Koagulationszeitkurve der langsamen Koagulation übergehen, indem man die Abszissen — die Zeiten — mit einem bestimmten Zahlenfaktor multipliziert. Die Koagulationszeitkurven müssen dann miteinander affin sein. Daraus folgt, daß die Form der Koagulationszeitkurven bei der raschen wie bei der langsamen Koagulation ähnlich sein soll. Da aber die beobachteten Koagulationszeitkurven in der raschen Koagulation keinen Wendepunkt zeigen, so dürften diese Kurven nach der Theorie bei der langsamen Koagulation keineswegs S-förmig sein und auf kein autokatalytisches Verhalten hindeuten.

M. v. Smoluchowski vertritt die Anschauung, daß der autokatalytische Verlauf der langsamen Koagulation nicht eigentümlich ist, sondern daß er nur durch Nebenvorgänge hervorgerufen wird. Als einen dieser Nebenvorgänge betrachtet er den Einfluß des Rührens. Er zeigte theoretisch, daß das Rühren koagulierender Systeme einen Einfluß auf die Koagulationsverhältnisse haben kann. Dieser Einfluß ist sehr klein für die kleinen Teilchen, steigt aber sehr rasch mit der dritten Potenz des Teilchenradius und kann für größere Teilchen sogar sehr erheblich sein. Das Rühren wirkt also im Anfang der Koagulation, wenn die Teilchen noch sehr klein sind, sehr wenig oder praktisch gar nicht. Nach einiger Zeit, wenn die Teilchen durch Aneinanderhaften größer geworden sind, wird auch der Einfluß des Rührens erheblich, und die Koagulation wird deutlich beschleunigt. So erklärt M. v. Smoluchowski den autokatalytischen Verlauf der langsamen Koagulation in den Fällen, wo das System während der Koagulation geschüttelt wird. Eine Stütze für diese Ansichten hat M. v. Smoluchowski in den Paineschen[1]) Koagulationsversuchen mit Kupfersolen gefunden. M. v. Smoluchowski konnte nämlich nach seinen Annahmen gleichförmige Koagulationszeitkurven aus den Beobachtungen von Paine berechnen.

Neulich haben auch H. Freundlich und Sanar Kumar Basu[2]) den Einfluß des Rührens auf die Koagulation hydrophober Sole untersucht. Zur qualitativen Untersuchung wurden As_2S_3-, Fe_2O_3-, V_2O_5- und Au-Sole gebraucht; ferner wurde der Einfluß des Rührens quantitativ bei der Koagulation eines CuO-Sols bestimmt. Man konnte eine beschleunigende und eine verzögernde Wirkung des Rührens unter-

[1]) Kolloidchem. Beih. **4**, 24 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **115**, 203 (1925).

scheiden. Die beschleunigende Wirkung des Rührens wurde allgemein beobachtet, wenn die Elektrolytkonzentration hinreichend groß war und die Ionen stark koagulierende Wirkung hatten, die verzögernde bei kleineren Elektrolytkonzentrationen und schwach oder mäßig stark koagulierenden Ionen. Nach den Verfassern beruht die bescheunigende Wirkung des Rührens entsprechend der von Smoluchowski entwickelten Theorie so gut wie sicher darauf, daß bei größeren Teilchen das Rühren das Zusammenballen stark begünstigt, und zwar um so stärker, je größer die Teilchen sind. Im Einklang mit dieser Auffassung war das Rühren um so wirksamer, je länger man nach dem Elektrolytzusatz gewartet hatte und je größere Flocken sich hatten bilden können. Der verzögernde Einfluß des Rührens hingegen beruht auf einer Peptisation.

Nach allem Erwähnten haben die M. v. Smoluchowskischen Formeln also ein sehr umfangreiches Anwendungsgebiet in den Koagulationsuntersuchungen monodisperser Systeme, da sie in vielen Fällen quantitativ diese sehr komplizierten Vorgänge erklären können. Eine Beschränkung der Formeln besteht jedoch darin, daß sie nur für monodisperse Systeme, d. h. Systeme, in denen alle Teilchen gleiche Größe haben, anwendbar sind. Die meisten kolloiden Systeme sind aber polydisperse Zerteilungen mit verschieden großen Teilchen, über deren quantitativen Koagulationsverlauf man bis jetzt noch nichts Näheres wußte. Daher ist es von großer Bedeutung für die Wissenschaft gewesen, daß es H. Müller[1]) gelungen ist, mathematisch Gleichungen abzuleiten, die auch den Koagulationsverlauf polydisperser Systeme beschreiben.

Schon 1911 haben G. Wiegner[2]) und nach ihm A. Galecki[3]) die Vermutung ausgeprochen, daß bei der Flockung von Goldsolen kleine Teilchen die Neigung haben, sich an größere anzulagern, daß die größeren Teilchen also wie Koagulationskeime wirken. So wahrscheinlich der beobachtete Effekt war, absolut sichergestellt war er bisher nicht. Eine theoretische Begründung für diese Beobachtungen hat H. Müller mit seinen Formeln, die er auf Anregung G. Wiegners ableitete, gegeben. H. Müller zeigte theoretisch, daß die Wahrscheinlichkeit der durch die Brownsche Molekularbewegung verursachten Zusammenstöße zweier verschieden großer Teilchen größer ist als die zweier gleich großer Teilchen. Dementsprechend muß der Koagulationsverlauf

[1]) H. Müller, Koll.-Zeitschr. **38**, 1 (1926).
[2]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. **8**, 227 (1911).
[3]) A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 (1912).

polydisperser Systeme schneller sein als der der monodispersen Systeme.

H. Müller gab ferner eine Formel, die die rasche Koagulation polydisperser Systeme mit zwei Teilchensorten verschiedener Größe beschreibt. Mit Hilfe dieser Formel konnte die Prüfung seiner Ideen durchgeführt werden und wurde von P. Tuorila[1]) auf Anregung von Herrn Prof. G. Wiegner vorgenommen. Aus vielen Versuchsreihen mit Goldsolen, Kaolin- und Tonzerteilungen ergab sich, abgesehen von kleinen Abweichungen, die erklärlich sind, daß die Müllersche Formel praktisch quantitativ den raschen Koagulationsverlauf polydisperser (bidisperser) Systeme mit zwei Teilchensorten von verschiedener Größe beschreibt.

Polydisperse Systeme koagulieren in der Tat schneller als die monodispersen. Manchmal ist jedoch der Unterschied in den Koagulationsverhältnissen mono- und polydisperser Systeme sehr klein, sogar experimentell nicht nachweisbar. Die Unterschiede werden erst sehr deutlich, wenn die Radien der großen Teilchen etwa 20mal größer sind als diejenigen der kleinen Teilchen. Auch dann müssen die Zahlen der größeren und kleineren Teilchen zueinander in bestimmten Verhältnissen stehen, damit ein unterschiedlicher Koagulationsverlauf entstehen kann. Über die Einzelheiten der H. Müllerschen Koagulationstheorie wird später noch mehr berichtet werden.

Die M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien beschreiben quantitativ den raschen Koagulationsverlauf nur in solchen kolloiden Systemen, in denen nur die Brownsche Molekularbewegung die gegenseitige Berührung der Teilchen verursacht. In kolloiden Systemen mit sehr kleinen Teilchen muß ja die Molekularbewegung praktisch die einzige Ursache der Teilchenberührungen und Teilchenzusammenstöße sein, weil die Berechnung so gut mit der Beobachtung übereinstimmt. Die M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Formeln sind aber nicht mehr auf solche Systeme anwendbar, in denen neben der Brownschen Molekularbewegung noch andere Bewegungen die Teilchenberührungen hervorbringen können. Diese anderen Bewegungen sind, wie schon erwähnt, das Rühren und, wie später gezeigt wird, die Fallbewegung verschieden großer Teilchen. Solche Bewegungen treten auf in Systemen mit nicht sehr kleinen Teilchen, d. h. in Systemen, wo neben Submikronen auch noch Mikronen vorhanden sind.

Da in solchen Systemen die Teilchen durch Brownsche Molekular-

[1] Loc. cit. S. 5.

bewegung, durch Rühren und durch die Fallbewegung verschieden großer Teilchen zur Berührung gebracht werden können und also die Ursachen der Teilchenberührungen und der Koagulation verschiedene sind, ist es zweckmäßig, für diese verschiedenen Koagulationsursachen besondere Namen zu wählen. Vorläufig nennen wir die Koagulation, deren Ursache die Brownsche Molekularbewegung ist, Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung, und die anderen Koagulationen bezeichnen wir analog als Koagulation durch Rühren und Koagulation durch Fallbewegung.

Dementsprechend können in demselben Systeme gleichzeitig drei verschiedene Arten der Koagulation vor sich gehen.

Von diesen drei Koagulationsarten ist bisher, wie schon dargelegt, nur die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung der Gegenstand quantitativer, theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Über die Koagulation durch Rühren liegen bisher nur die schon erwähnten theoretischen Betrachtungen von M. v. Smoluchowski und die experimentellen Untersuchungen von H. Freundlich und Sanar Kumar Basu vor.

Die Koagulation durch Fallbewegung ist bis jetzt zu Untersuchungen gar nicht herangezogen worden. Es wurden allerdings schon viele Versuche gemacht, in denen die Fallbewegung Ursache der Koagulation gewesen ist, aber man hat die Art dieser Koagulation bis jetzt nicht vollkommen richtig verstanden, weil ein Ausdruck, der diese Erscheinungen beschrieben hätte, fehlte. G. Wiegner[1]) weist zwar schon auf die Möglichkeit dieser Koagulation hin und stellt qualitative Gleichungen auf, um den Einfluß dieser Koagulation übersehen zu können. Als ganz sichergestellt hat man diese Koagulation aber bis jetzt noch nicht betrachtet, und über die Wirkungsgröße dieses Effekts hat man keine richtige Vorstellung gehabt.

Die folgenden Untersuchungen haben den Zweck, die Wirkung dieser Koagulation zu erklären. Es werden zuerst Formeln abgeleitet, dann wird ihr Gültigkeitsbereich diskutiert und experimentell geprüft. Da diese Koagulation eine sehr wichtige, manchmal sogar die einzige praktisch bedeutsame Ursache der Flockung in groben polydispersen sedimentierenden Systemen ist, so hat man einige praktisch wichtige Anwendungen der Untersuchungsresultate in dem Kapitel „Die Durchführung der mechanischen Bodenanalyse unter Berücksichtigung der ‚orthokinetischen Koagulation‘“, beschrieben. Der Name

[1]) René Gallay, Contribution à l'étude de la coagulation de l'argile Librairie Payot & Cie., Genève (1924 ; Kolloidchem. Beih. **21**, S. 43 (1925).

„orthokinetische Koagulation" ist von Prof. G. Wiegner vorgeschlagen worden. Darunter versteht man eine Koagulation, die durch die in einer Richtung verlaufende Bewegung der Teilchen verursacht wird. Im Gegensatz zu der orthokinetischen Koagulation bezeichnet Prof. G. Wiegner die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung mit einem vom gleichen Stammwort abgeleiteten Namen als „perikinetische Koagulation". Bei der perikinetischen Koagulation können sich die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in allen Richtungen bewegen; dementsprechend wird die Koagulation durch die allseitige Bewegung der Teilchen verursacht. Da man die Fallbewegung der Teilchen im System als eine kontinuierliche Strömung auffassen kann, könnte man für die orthokinetische Koagulation den Namen „Strömungskoagulation" vorschlagen.

Wie schon erwähnt, versteht man unter der orthokinetischen Koagulation eine solche, deren Ursache die in einer Richtung laufende Bewegung der Teilchen ist. Eine solche Bewegung ist in sedimentierenden Systemen oder in Systemen, die unter Zentrifugalkraft stehen, zu beobachten. Infolge der Schwer- oder Zentrifugalkraft bewegen sich alle Teilchen in der gleichen Richtung. Gibt es nun im System verschieden große Teilchen, so bewegen sich die größeren Teilchen schneller als die kleineren. Daraus kann folgen, daß die schneller laufenden größeren Teilchen auf ihrem Wege langsamer laufende kleine Teilchen treffen. Sobald die kleineren an die Wirkungssphäre der großen Teilchen geraten sind, werden sie von diesen attrahiert. Die in einer Richtung laufende Bewegung der Teilchen ist also die Ursache ihres Aneinanderhaftens, d. h. der orthokinetischen Koagulation.

Um die Art der orthokinetischen Koagulation noch verständlicher zu machen, möchten wir auf ein ähnliches Phänomen hindeuten, nämlich auf die luftreinigende Wirkung der Niederschläge. Ähnlich wie die Regentropfen beim Fallen die in der Luft schwebenden Staubteilchen treffen und mit sich zu Boden reißen, so daß die Luft nach einem Regenschauer viel weniger Staub und Verunreinigungen enthält als vorher, so reißen auch in dispersen flüssigen Systemen große Teilchen beim Fallen die kleineren mit sich und wirken so, daß im System nach einiger Zeit nur noch wenige kleine Teilchen schwebend sind.

Nach diesem Vergleich könnte man diese Koagulation auch als „Mitreißkoagulation" bezeichnen.

A. Ein Versuch zur mathematischen Formulierung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes.

I. Einige Schlußfolgerungen aus den M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien, die für die mathematischen Betrachtungen der orthokinetischen Koagulation grundlegend sind.

a) M. v. Smoluchowskische Koagulationstheorie und die Prüfung ihrer Gültigkeit mit Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen und Gold- und Paraffinsolen.

Nach M. v. Smoluchowski ist die Gesamtzahl der Teilchen in einem rasch koagulierenden monodispersen System zur Zeit t nach dem Koagulationsbeginn durch die folgende Formel gegeben:

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T_\nu}} = \frac{v_0}{1 + W_1 v_0 t}. \qquad (1)$$

In dieser Formel bedeuten:

v_0 = die Teilchenzahl im Anfang der Koagulation,

v = die Teilchenzahl zur Zeit nach dem Koagulationsbeginn,

$T_\nu = \frac{1}{W_1 v_0 t}$, die halbe Koagulationszeit nach M. v. Smoluchowski,

W_1 = Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes eines Teilchens mit einem andern.

Ferner ist:

$$W_1 = 4\pi A_1 D_\varrho. \qquad (2)$$

Dabei bedeuten: A_1 den Radius der Wirkungssphäre, also der Attraktionsradius eines Teilchens; D_ϱ den Diffusionskoeffizienten des Teilchens mit dem Radius ϱ.

Der Diffusionskoeffizient D_ϱ wird nach der bekannten Einsteinschen Formel folgenderweise berechnet:

$$D_\varrho = \frac{k\Theta}{N_L 6\pi\eta\varrho}, \qquad (3)$$

wobei ist:

k = Gaskonstante = $83{,}19 \cdot 10^6$,

N_L = die Avogadrosche oder Loschmidtsche Zahl = $60{,}6 \cdot 10^{22}$,

Θ = die absolute Temperatur,

η = die innere Reibung des Dispersionsmittels,

ϱ = der Radius des kugelförmigen Teilchens.

Haben wir ein wässeriges System bei 18° C, so ist $\Theta = 291{,}2$; $\eta = 1055 \cdot 10^{-5}$. Setzen wir noch $\frac{A}{\varrho} = 2$, wie es angenähert meistens ist, so können wir die Gleichung 1 folgenderweise schreiben:

$$v = \frac{v_0}{1 - 5{,}05 \cdot 10^{-12} \cdot v_0 t}. \qquad (4)$$

Ist nun ν_0 eine verhältnismäßig kleine Zahl 10^8 oder 10^7, und t nicht allzu groß, so ist $5{,}05 \cdot 10^{-12} \cdot \nu_0 \cdot t$ im Nenner der Formel 4 eine kleine Zahl im Verhältnis zu 1. Dann ist also $(1 + 5{,}05 \cdot 10^{-12} \cdot \nu_0 \cdot t) \sim 1$ und mithin $\nu \sim \nu_0$. Erst wenn t groß wird, also lange nach dem Koagulationsbeginn, kann $(1 + 5{,}05 \cdot 10^{-12} \cdot \nu_0 \cdot t)$ bedeutend größer als 1 und mithin ν bedeutend kleiner als ν_0 werden. Dies bedeutet aber, daß im System mit 10^8 oder weniger Teilchen auf 1 ccm die Teilchenaggregation sehr langsam vor sich geht. Die Teilchenzahl vermindert sich dann so langsam, daß man sie für kürzere Zeitabschnitte als konstant betrachten kann. Da diese Schlußfolgerung für unsere späteren Berechnungen sehr wichtig und bis jetzt nicht nachgeprüft worden ist, wird im folgenden eine Reihe von Versuchen zu ihrer experimentellen Prüfung dargestellt, und zwar mit Gold- und Paraffinsolen, sowie mit Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Gültigkeit der M. v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie mit Paraffinsolen, Quarz- und Graphitsuspensionen bis jetzt noch nie geprüft worden ist.

Versuche mit Gold- und Paraffinsolen, sowie mit Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen zur Prüfung der M. v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie für Systeme mit verhältnismäßig wenigen Teilchen auf 1 ccm.

Herstellung der zu den Versuchen verwendeten Sole und Suspensionen.

Goldsol: Es wurde ein praktisch monodisperses Sol auf folgende Weise hergestellt:

150 ccm H_2O,

4,5 ccm $HAuCl_4$-Lösung vom Gehalt $1{,}515 \cdot 10^{-2}$ Mol im Liter und

3 ccm eines verdünnten Phosphorgoldsoles wurden gemischt.

Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur mit 10 Tropfen H_2O_2 (Merck) reduziert.

Die Teilchenzahl in unserem Sol wurde mit Hilfe des Spaltultramikroskops bestimmt. Sie war $241{,}0 \cdot 10^8 \pm 18 \cdot 10^8$ auf 1 ccm.

Unter der Voraussetzung, daß die Teilchen kugelförmig seien, berechnet man den durchschnittlichen Teilchenradius zu $3{,}45 \cdot 10^{-6}$ cm oder 34,5 $\mu\mu$.

Paraffinsol: In 100 ccm 96prozentigem Alkohol wurde bei 60° C reines Paraffin bis zur Sättigung gelöst. Das Paraffin war ein besonders reines Präparat von Kahlbaum (D. A. B. 5) mit einem hohen Schmelz-

punkt (68—70° C). Diese gesättigte Paraffinlösung in Alkohol wurde dann tropfenweise unter Umrühren in 1200 ccm besonders gereinigtes, zweimal destilliertes Wasser gegeben. Das entstandene Sol wurde dann so lange gekocht, bis es keinen Alkohol mehr enthielt, und wurde dann abgekühlt.

Das Sol wurde abfiltriert und sein Volumen durch Zusatz von Wasser auf 1000 ccm gebracht.

Die Zahl der Teilchen in diesem Sol auf 1 ccm war:

$$104{,}7 \cdot 10^8 \pm 3{,}56 \cdot 10^8.$$

Der Gehalt an Paraffin betrug 0,0166 ccm auf 1 ccm Sol, und der durchschnittliche Teilchenradius war $\varrho = 724\,\mu\mu$.

Die Teilchen hatten nicht alle die gleiche Größe, sondern das Sol war polydispers mit ziemlich großen Unterschieden in den Teilchenradien. Im Zählraum des Spaltultramikroskops konnte man einige sehr große Mikronen von etwa 10 μ Durchmesser neben sehr kleinen, sehr lebhaft bewegten Submikronen (unter 100 $\mu\mu$ Radius) beobachten.

Quarzsuspension: Die Suspension wurde von einem reinen Quarzpulverpräparat von Kahlbaum (zur Analyse gewaschen und geglüht) durch Suspendieren in reinem H_2O hergestellt. Die Suspension wurde während zwei Wochen bei etwa 13° C stehen gelassen. Die obersten, nicht sedimentierten Teile der Suspension wurden dann bis zu 4 cm Tiefe mit der Pipette abgehebert. Die Teilchen in dieser so gewonnenen Suspension waren sehr klein. Im Zählraum des Ultramikroskops war eine sehr lebhafte Brownsche Bewegung zu beobachten. Der Äquivalentradius der größten Teilchen in dieser Suspension läßt sich nach Stokes zu 110,2 $\mu\mu$ berechnen.

Graphitsuspension: Herr Dr. H. Geßner und Herr M. Günthard im agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, die für technische Zwecke Untersuchungen über die Korngröße von gemahlenen Graphiten durchführen, stellten mir freundlichst eine Probe eines in der Kolloidmühle gemahlenen Graphites zur Verfügung. Diese Probe wurde in Wasser suspendiert, einige Wochen stehen gelassen, dann wurde der nicht sedimentierte Teil der Suspension mit einer Pipette abgehebert und für die Versuche verwendet. Diese nicht sedimentierte Suspension erwies sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als polydispers.

Tonsuspension: Für diese Untersuchungen stellte mir Herr Prof. Dr. G. Wiegner freundlichst eine analysierte Probe eines fein-

teiligen belgischen Fettons von folgender Zusammensetzung zur Verfügung:

Zusammensetzung des belgischen Fettons:						Alkalien aus der Differenz berechnet	Glühverlust
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO		
49.17 Proz.	32.26 Proz.	2,74 Proz.	1,84 Proz.	1,02 Proz.	0,41 Proz.	1,82 Proz.	10,74 Proz.

Rationelle Zusammensetzung:

Ton	Quarz	Feldspat
96,6 Proz.	3,3 Proz.	0,1 Proz.

Von diesem Ton wurde ein Teil in Wasser suspendiert. Die Suspension ließ man etwa 4 Wochen stehen. Dann wurde die opalesziernde kolloide Tonfraktion mit der Pipette abgehebert und für die Koagulationsversuche gebraucht.

Untersuchungmethode: Die Sole und Suspensionen wurden je nach Bedarf mit Wasser verdünnt und mit so viel $CaCl_2$-Lösung versetzt, daß die Koagulation sicher rasch verlief. Die Verminderung der Teilchenzaahen wurde im Zählraum des Spaltultramikroskops nach einer von P. Tuorila[1]) entwickelten Methode kontinuierlich bestimmt. Aus den beobachteten Teilchenzahlen wurde das Verhältnis $\frac{A_1}{\varrho} = \frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ nach folgender Formel:

$$\frac{A_1}{\varrho} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(\nu_0 - \nu)}{\nu_0 \cdot \nu \cdot t} \cdot \frac{N_L \eta}{k\Theta} \qquad (5)$$

berechnet. Diese Formel ist leicht aus den Formeln 1, 2 und 3 durch Kombination zu erhalten. Bei der Berechnung ist die innere Reibung des Dispersionsmittels gleich der des Wassers bei entsprechender Temperatur gesetzt. In Wirklichkeit ist die innere Reibung der $CaCl_2$-Lösung etwas größer als die des Wassers. Der dadurch in der Berechnung entstehende Fehler ist aber sehr klein und kann daher vernachlässigt werden. Die innere Reibung des Wassers ist den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen.

Auch für polydisperse Systeme sind $\frac{A_1}{\varrho}$-Werte mit Hilfe der Gleichung 5 berechnet worden. Die so gewonnenen $\frac{A_1}{\varrho}$-Werte darf man wenigstens im Anfang nicht als vollkommen richtig betrachten, sondern sie können zu groß sein. Die Ursache dafür ist, daß polydisperse Systeme im Anfang nach H. Müller etwas schneller als monodisperse koagulieren. Dieser Unterschied im Koagulationsverlauf kommt darin zum Ausdruck, daß die Berechnung mit den Formeln für monodisperse Systeme ein

[1]) Vgl. P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 192—344 (1926).

Tabelle 1.

Rasche Koagulation monodisperser Goldsole mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen (ν_0).

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,2 n. $\Theta = 287{,}2$; $\eta = 0{,}0117$; $\varrho = 34{,}5\ \mu\mu$.

t	$\nu_0 = 20 \cdot 10^8$			$\nu_0 = 4{,}0 \cdot 10^8$			$\nu_0 = 1.0 \cdot 10^8$			$\nu_0 = 0{,}5 \cdot 10^8$			$\nu_0 = 0.1 \cdot 10^8$		
	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0	20,0	20,0	—	4,0	4,0	—	1,0	1,0	—	0,5	0,5	—	0,1	0,1	—
300	5,0	5,3	2,2	2,4	2,5	2,5	0,8	0,9	3,7	0,5	0,5	—	0,1	0,1	—
600	2,7	3,0	2,4	1,7	1,9	2,5	0,8	0,8	1,8	0,5	0,4	—	0,1	0,1	—
900	1,9	2,1	2,4	1,2	1,5	2,9	0,7	0,7	2,1	0,4	0,4	—	0,1	0,1	—
1800	1,3	1,1	1,8	1,1	0,9	1,6	0,5	0,5	2,5	0,3	0,4	—	0,1	0,09	—
3600	0,7	0,6	1,7	0,6	0,5	1,8	0,4	0,4	1,9	0,3	0,3	—	0,1	0,09	—
5400	0,4	0,4	2,0	0,4	0,4	1,9	0,4	0,3	1,2	0,3	0,2	—	0,1	0,08	—
7200	0,3	0,3	2,0	0,3	0,3	1,9	0,3	0,2	1,5	0,3	0,2	—	0,1	0,08	—
	Im Mittel		2,1			2,1			2,1			2,1			2,1

Der mittlere Fehler der Werte $\nu_{beob.}$ dieser Tabelle beträgt etwa 10—15 Proz.

wenig zu hohe Werte für das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ gibt. Nach längeren Zeiten wird $\frac{A_1}{\varrho}$ immer kleiner, wenn die Größenunterschiede

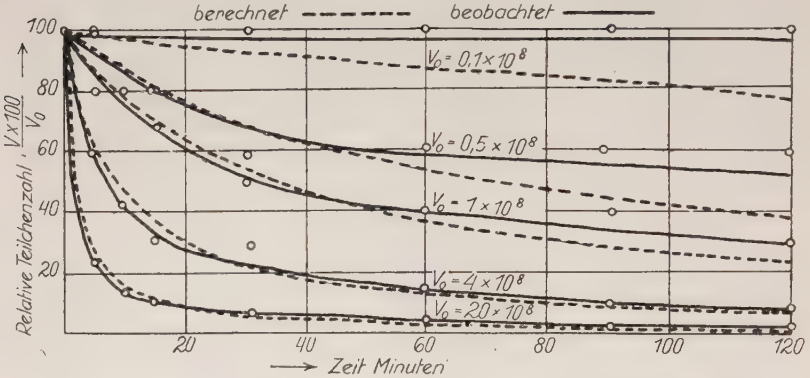

Fig. 1. Die rasche Koagulation monodisperser Goldsole mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen.

in den Teilchenradien durch Koagulation ausgeglichen werden. Dementsprechend nehmen die Werte mit der Zeit ab.[1])

Die Werte $\nu_{ber.}$ sind unter der Annahme, daß $\frac{A_1}{\varrho}$ gleich dem Mittelwerte der Beobachtungen wäre, berechnet.

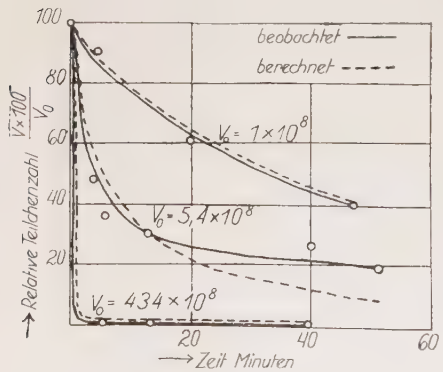

Fig. 2. Die rasche Koagulation polydisperser Graphitsuspensionen mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen.

Aus den Tabellen 1—5[2]) und den Figuren 1—2 sind die Resultate ersichtlich.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung monodisperser oder praktisch monodisperser Systeme mit hoher Anfangsteilchenzahl (etwa 10^9 und mehr) durch Flockung eine sehr schnelle Erniedrigung der Teilchenzahl bis

[1]) Ein solches Verhalten habe ich an polydispersen Tonsuspensionen schon früher beobachtet und gezeigt, daß dieses auf den Größenunterschieden der Teilchenradien beruht. Vgl. P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 313–329 (1926).

[2]) Alle Werte in den Tabellen 1 bis 5 sind auf eine Dezimale genau gegeben. Bei der Berechnung der $\frac{A_1}{\varrho}$-Werte ist auch die zweite Dezimale berücksichtigt worden.

Tabelle 2.

Rasche Koagulation polydisperser Paraffinsole mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen.

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,2 n. $\Theta = 287{,}2$; $\eta = 0{,}0117$.

t	$v_0 = 5{,}0 \cdot 10^8$			$v_0 = 0{,}5 \cdot 10^8$			$v_0 = 0{,}1 \cdot 10^8$		
	$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$	$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0	5,0	5,0	—	0,5	0,5	—	0,1	0,1	—
120	3,0	3,7	—	—	—	—	—	—	—
300	2,0	2,4	3,71	—	—	—	—	—	—
600	1,7	1,8	2,9	0,5	0,4	—	0,1	0,1	—
840	1,6	1,4	2,3	—	—	—	—	—	—
1140	1,4	1,1	2,0	—	—	—	—	—	—
1800	—	—	—	0,4	0,3	—	0,1	0,09	—
5400	—	—	—	0,4	0,2	—	0,09	0,08	—
		Im Mittel	2,7			2,7			2,7

Der mittlere Fehler der Werte $v_{beob.}$ dieser Tabelle beträgt etwa 10 – 15 Proz.

Tabelle 3.

Die rasche Koagulation praktisch monodisperser Quarzsuspensionen mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen (ν_0).

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,33 n. $\Theta = 286{,}2$; $\eta = 0{,}012$; $\varrho < 110\ \mu\mu$.

t	$\nu_0 = (14{,}75 \pm 1{,}0) \cdot 10^8$			t	$\nu_0 = (4{,}92 \pm 0{,}3) \cdot 10^8$			t	$\nu_0 = (1{,}23 \pm 0{,}05) \cdot 10^8$		
	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$
	beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.	
0	$14{,}8 \pm 1{,}0$	14,8	—	0	$4{,}9 \pm 0{,}3$	4,9	—	0	$1{,}2 \pm 0{,}05$	1,2	—
210	$5{,}4 \pm 0{,}4$	5,8	2,6	120	$3{,}5 \pm 0{,}3$	3,8	3,2	450	$1{,}0 \pm 0{,}1$	0,95	—
330	$4{,}4 \pm 0{,}3$	4,3	2,2	240	$2{,}7 \pm 0{,}3$	3,0	3,2	660	$0{,}9 \pm 0{,}1$	0,86	—
660	$2{,}4 \pm 0{,}3$	2,5	2,4	330	$2{,}8 \pm 0{,}3$	2,7	2,1	1080	$0{,}8 \pm 0{,}1$	0,72	—
1080	$1{,}8 \pm 0{,}3$	1,6	2,1	510	$2{,}3 \pm 0{,}2$	2,1	2,1	1860	$0{,}5 \pm 0{,}1$	0,56	—
1380	$1{,}9 \pm 0{,}3$	1,3	1,5[1])	690	$1{,}8 \pm 0{,}2$	1,8	2,4	3180	$0{,}5 \pm 0{,}1$	0,40	—
3540	$1{,}1 \pm 0{,}2$	0,5	1,1[1])	930	$2{,}0 \pm 0{,}2$	1,5	1,5	3600	$0{,}5 \pm 0{,}1$	0,37	—
4260	$0{,}9 \pm 0{,}2$	0,5	1,1[1])			Im Mittel	2,4	216000	$0{,}02 \pm 0{,}01$	0,008	—
	Im Mittel		2,3						Im Mittel		2,4

[1]) Bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.

Die rasche Koagulation polydisperser Graphitsuspensionen mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen (v_0).

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,5 n. $\Theta = 287{,}2$; $\eta = 0{,}0117$.

t	v_0 434 · 10^8			t	$v_0 = 5{,}4 \cdot 10^8$			t	$v_0 = 1{,}0 \cdot 10^8$		
	$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$v \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$
	beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.	
0	434,0	434,0	—	0	5,4	5,4	—	0	1,0	1,0	—
390	3,8	5,6	3,0	210	2,6	3,2	4,2	270	0,9	0,9	1,8
1200	1,9	1,8	2,0	270	1,9	2,9	5,6	1260	0,6	0,6	2,4
1800	1,4	1,2	1,8	720	1,6	1,7	2,7	3120	0,4	0,4	2,1
2400	1,4	0,9	1,3	1260	1,7	1,1	1,4			Im Mittel	2,1
	Im Mittel		2,0	2460	1,4	0,6	1,0				
				3660	1,0	0,4	1,0				
					Im Mittel		2,66				

Der mittlere Fehler der Werte $v_{beob.}$ dieser Tabelle beträgt etwa 10—15 Proz.

Tabelle 5.

Die rasche Koagulation feindisperser Tonsuspensionen mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen ν_0.

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,25 n. $\Theta = 287{,}2$; $\eta = 0{,}0117$.

t	$\nu_0 = 38{,}1 \cdot 10^8$			t	$\nu_0 = 5{,}08 \cdot 10^8$			t	$\nu_0 = 0{,}1 \cdot 10^8$		
	$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$		$\nu \cdot 10^{-8}$		$\frac{A_1}{\varrho}$
	beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.	
0	38,1	38,1	—	0	5,1	5,1	—	0	0,1	0,1	—
150	5,4	7,1	4,7	150	3,3	3,6	3,2	300	0,1	0,098	—
210	5,3	5,3	3,5	270	2,6	2,9	3,0	600	0,1	0,097	—
270	4,1	4,3	3,6	330	2,7	2,6	2,3	3600	0,1	0,083	—
390	3,2	3,1	3,2	540	1,9	2,0	2,8	7200	0,8	0,072	—
540	3,0	2,3	2,5	840	1,7	1,5	2,1			Im Mittel	2,5
840	1,7	1,5	3,1	1860	1,4	0,8	1,3				
1740	0,7	0,7	3,4			Im Mittel	2,5				
		Im Mittel	3,4								

Der mittlere Fehler der Werte $\nu_{beob.}$ dieser Tabelle beträgt etwa 10—15 Proz.

zu einem Wert von etwa 10^7 zur Folge hat. Von diesem Wert an verringert sich die Teilchenzahl so langsam, daß man sie für kürzere Zeitabschnitte (bis etwa eine halbe Stunde) oder für gewöhnliche Koagulationszeiten praktisch als unveränderlich betrachten kann. Ist die Anfangsteilchenzahl sehr klein (10^7 oder 10^6), so wird sie in den gewöhnlichen Koagulationszeiten (etwa 30 Minuten) praktisch gar nicht oder nur unbeträchtlich verändert.

Ferner ergibt sich, daß die M. v. Smoluchowskische Koagulationstheorie ziemlich genau den raschen Koagulationsverlauf von Paraffinsolen und von verdünnten feindispersen Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen beschreibt. Aus der Berechnung für diese Dispersoide ergibt sich ein Wert von der Größenordnung 2 für das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} = \frac{A_1}{\varrho}$. Dies bedeutet, daß ebenso wie bei Goldsolen, bei diesen Dispersoiden die Teilchen während der Koagulation praktisch erst bei der Berührung aneinander adhärieren.

Bevor wir zur Diskussion der H. Müllerschen Koagulationstheorie übergehen, sei noch erwähnt, daß die Verminderung der Teilchenzahlen bei der raschen Koagulation monodisperser Systeme unabhängig vom Teilchenradius ist. Nach M. v. Smoluchowski hat nämlich die Wahrscheinlichkeit W_1, daß ein Teilchen ein anderes trifft, nach den Formeln 2 und 3 folgenden Wert:

$$W_1 = \frac{2k \cdot \Theta}{3N_L \cdot \eta} \cdot \frac{A_1}{\varrho}.$$

Da das Verhältnis $\frac{A_1}{\varrho}$ angenähert zwischen 2 und 3 variiert, so muß, wenn ϱ wächst, auch A_1 entsprechend wachsen, damit $\frac{A_1}{\varrho}$ konstant bleibt. Da W_1 ein Produkt von Konstanten ist, muß es auch selber eine Konstante sein. Daraus folgt, daß der rasche Koagulationsverlauf unabhängig ist von der Teilchengröße. Diese Schlußfolgerung ist auch experimentell bewiesen worden.[1])

b) H. Müllersche Erweiterung der M. v. Smoluchowskischen Theorie für polydisperse Systeme.

Die Formel von H. Müller für polydisperse Systeme mit zwei Teilchensorten von verschiedener Größe lautet:

$$(N + n) = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_N}} \left[1 + \frac{\lambda}{\left(1 + V_n \lambda\right)\left(1 + \frac{t}{T_N}\right)^{\lambda} - 1} \right], \qquad (6)$$

[1]) Vgl. A. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**. 750 (1918); G. Wiegner u. P. Tuorila, loc. cit. S. 6; P. Tuorila, loc. cit. S. 6.

worin N_0 = ursprüngliche Zahl der großen Teilchen,
n_0 = „ „ „ kleinen „ ,

$$T_N = \frac{1}{W_1 N_0}; \quad V_n = \frac{N_0}{n_0}; \quad \lambda = \frac{1 + \left(\frac{R}{r}\right)^2}{2\left(\frac{R}{r}\right)},$$

R = Radius der großen Teilchen,
r = „ „ kleinen „ ,
N = Gesamtzahl aller großen Teilchen zur Zeit t,
n = „ „ kleinen „ „ „ t.

Physikalisch bedeutet diese Gleichung, daß die großen Teilchen infolge der Koagulation genau gleich verschwinden, wie wenn die kleinen nicht da wären. Die kleinen Mizellen dagegen lagern sich an die großen und verschwinden daher viel rascher als nach der M. v. Smoluchowskischen Theorie.

Für unsere weiteren Betrachtungen sind einige Schlußfolgerungen aus dieser Formel wichtig:[1])

1. Die Formel geht für die Fälle $N_0 = O$ oder $n_0 = O$ oder $\frac{R}{r} = 1$ in die v. Smoluchowskische (1) über.

2. Ist die Anzahl der großen Teilchen N_0 sehr klein (etwa 10^8 oder weniger) und die Zahl der kleinen Teilchen n_0 mittelgroß oder groß (10^9 oder mehr), so koaguliert das System praktisch so, als ob es nur kleine Teilchen enthielte. Die kleinen Teilchen koagulieren nach M. v. Smoluchowski, weil die sehr wenigen großen Teilchen als Koagulationskerne keine praktische Bedeutung haben.

3. Ist die Anzahl der großen Teilchen N_0 mittelgroß (etwa 10^9), so wirken diese schon stark als Koagulationskerne. Die Größe dieser Wirkung ist von dem Radienverhältnis der großen und kleinen Teilchen stark abhängig. Variiert $\frac{R}{r}$ zwischen 1 und 5, so ist die koagulierende Wirkung der großen Teilchen so klein, daß sie kaum experimentell nachweisbar ist. Ist $\frac{R}{r}$ etwa 10, so ist die Differenz zwischen dem Koagulationsverlauf dieses polydispersen Systems und dem eines monodispersen mit gleicher Anfangsteilchenzahl experimentell bereits nachweisbar (falls n_0 mittelgroß oder groß ist). Ist $\frac{R}{r} = 20$ oder mehr, so kann die koagulierende Wirkung der großen Teilchen sehr leicht nachgewiesen werden.

4. Wenn die Anzahl der großen Teilchen N_0 sehr groß (10^{10} oder mehr) ist, so koagulieren die kleinen Teilchen sehr schnell an die großen

[1]) Die Einzelheiten der Formel wurden schon früher diskutiert. Vgl. P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 193—210 (1926).

und das ganze System koaguliert praktisch, als ob es nur aus großen Teilchen bestünde. Da aber in rasch koagulierenden monodispersen Systemen mit großen Anfangsteilchenzahlen nach M. v. Smoluchowski nach einiger Zeit gleich viele Teilchen unabhängig von der Anfangsteilchenzahl vorhanden sind, so müssen die Gesamtteilchenzahlen in monodispersen Systemen mit großen Anfangsteilchenzahlen und in polydispersen Systemen mit großen Anfangsteilchenzahlen der großen Teilchen nach einiger Zeit nach dem Koagulationsbeginn die gleichen sein. Der zahlenmäßige Koagulationsverlauf monodisperser Systeme mit großen Anfangsteilchenzahlen und polydisperser Systeme mit großer Zahl von großen Teilchen ist praktisch der gleiche.

5. Wenn die Anzahl der großen Teilchen N_0 und der kleinen Teilchen n_0 sehr klein (unter 10^8) ist, so vermindert sich die Gesamtteilchenzahl während der Koagulation äußerst langsam. Weil nur wenige Teilchen im System vorhanden sind, so können sie durch die Brownsche Molekularbewegung nur sehr selten miteinander zur Berührung gebracht werden, und die Teilchenzahlen vermindern sich daher so langsam, daß man sie für kleinere oder für gewöhnliche Koagulationszeiten (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) praktisch als konstant betrachten kann.

Diese letzte Schlußfolgerung findet ihre experimentelle Bestätigung schon in den früher in dieser Arbeit dargestellten Koagulationsversuchen mit einem polydispersen Paraffinsol (Tabelle 2), einer Graphitsuspension (Tabelle 4) und einer Tonsuspension (Tabelle 5).

Alle erwähnten Schlußfolgerungen, sowie die Gültigkeit der H. Müllerschen Koagulationstheorie, sind experimentell bestätigt.[1]) Damit der Leser eine Übersicht über den Einfluß der Variation von Gesamtanfangsteilchenzahlen auf den Koagulationsverlauf von polydispersen Systemen erhält, werden in folgender Tabelle 6 einige nach der H. Müllerschen Formel berechnete Beispiele gegeben.

Aus den Zahlen dieser Tabelle ist sehr deutlich ersichtlich, daß auch in polydispersen Systemen die prozentuale Verminderung der Teilchenzahlen um so schneller vor sich geht, je größer die Gesamtteilchenzahl ist. Bei einer sehr kleinen Gesamt-Anfangsteilchenzahl (etwa 10^7 oder 10^6) vermindern sich die Teilchenzahlen auch in polydispersen Systemen so langsam, daß man diese Zahlen für kürzere Zeitabschnitte praktisch als konstant betrachten kann. Im gegebenen Beispiel ist das Verhältnis $\frac{R}{r}$ auch noch sehr groß (40) gewählt worden. Bei einem kleineren Verhältnis $\frac{R}{r}$ würde die Konstanz noch besser sein.

[1]) Vergl. P. Tuorila, loc. cit. S. 24.

Tabelle 6.

Berechneter Koagulationsverlauf und prozentuale Verminderung der Teilchenzahlen nach H. Müller bei Variation der Gesamtteilchenzahlen und bei konstantem Verhältnis der Radien $\frac{R}{r} = 40$ und der Anzahl $\frac{N_0}{n_0} = \frac{9}{91}$ der großen und kleinen Teilchen.

Angenommen $\frac{A_1}{\varrho} = 2{,}0$; $\Theta = 290$; $\frac{N_0}{n_0} = \frac{9}{91}$; $\frac{R}{r} = 40$.

Prozentuale Verminderung der Teilchenzahlen, bezogen auf die Anfangsteilchenzahl = Verm. Proz.

Zeit in Sekunden nach Koagulationsbeginn	Angenommene Gesamtteilchenzahl mit berechnetem Koagulationsverlauf													
	10^{12}		10^{11}		10^{10}		10^{9}		10^{8}		10^{7}		10^{6}	
	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.	$(N+n)\cdot 10^{-8}$	Verm. Proz.
0	10 000,0	0,0	1000,0	0,0	100,0	0,0	10,0	0,0	1,0	0,00	0,10	0,0	0,010	0,0
20	85,3	99,15	46,0	95,4	17,5	82,5	7,7	23,0	0,9	10,00	0,10	0,0	0,01	0,0
40	44,8	99,55	30,9	96,91	9,6	90,5	6,1	39,0	0,9	10,00	0,10	0,0	0,01	0,0
80	23,0	99,77	18,7	98,13	6,7	93,3	4,1	59,0	0,9	10,00	0,099	1,0	0,01	0,0
160	11,6	99,88	10,4	98,96	5,2	94,8	2,9	71,0	0,8	20,00	0,098	2,0	0,01	0,0
320	5,9	99,94	5,5	99,45	3,7	96,3	1,1	89,0	0,6	40,0	0,096	4,0	0,01	0,0
640	2,9	99,97	2,9	99,71	2,3	97,7	0,71	92,9	0,4	60,0	0,093	7,0	0,010	0,0
1280	1,5	99,99	1,4	99,86	1,3	98,7	0,56	94,4	0,3	70,0	0,085	15,0	0,0099	1,0

II. Diskussion der Faktoren, die für die Wirkungsgröße der orthokinetischen Koagulation bestimmend sind.

a) Die Fall- (Bewegungs-) Geschwindigkeit der Teilchen. Die Stokessche Gleichung.

Die Größe der Wirkung der orthokinetischen Koagulation ist stark abhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit oder Fallgeschwindigkeit der Teilchen.

Dieser Faktor soll deswegen hier kurz diskutiert werden. Für kugelförmige Teilchen in einer beliebigen Flüssigkeit wird die Fallgeschwindigkeit durch die folgende von G. G. Stokes[1]) (1845) abgeleitete Gleichung ausgedrückt:

$$v_r = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} (D - d) r^2, \tag{7}$$

wobei v_r die Geschwindigkeit der Teilchen mit dem Radius r,
g die Beschleunigungskonstante der Schwerkraft,
r den Teilchenradius,
d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit,
D das spezifische Gewicht der Teilchen,
η die innere Reibung der Flüssigkeit

bedeuten. Hat das Teilchen seine konstante Geschwindigkeit erreicht, so muß die Gravitationskraft gleich dem Reibungswiderstand sein. Nach C. G. Stokes ist letzterer gleich $6 \pi \eta r v_r$ und somit:

$$6 \pi \eta r v_r = \frac{4 \pi}{3} r^3 (D - d) g.$$

Daraus geht die Gleichung 7 hervor. Die Gültigkeit der Stokesschen Gleichung ist durch mehrere experimentelle Untersuchungen bestätigt worden.

Von den Autoren, die die Gültigkeit der Formel 7 untersucht haben, seien H. S. Allen[2]), H. D. Arnold[3]), C. W. Oseen[4]), A. Westgren[5]) und J. Nordlund[6]) erwähnt.

Die äußeren Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung sind:

1. daß die Teilchen (Moleküle) der Flüssigkeit im Vergleich zu den bewegten Teilchen klein sind;

---

[1]) Cambr. Phil. Trans. **8**, 287 (1845); **9**, 8 (1851).

[2]) H. S. Allen, The motion of a sphere in a viscous fluid., Phil. Mag. (5) **50**, 323—338 (1900).

[3]) H. D. Arnold, Limitation imposed by slip and inertia terms upon Stokes' law for the motion of spheres through liquids, Phil. Mag. (6) **22**, 755—775 (1911)

[4]) C. W. Oseen, Arkiv f. Matematik etc. utg. av K. Svenska vet.-Akad. v. Stockholm **6**, Nr. 26 (1910); **2**, Nr. 16 (1913).

[5]) A. Westgren, Ann. d. Phys. (4) **52**, 308 (1917).

[6]) J. Nordlund, Diss. Upsala 1918, S. 41ff.

2. daß die Flüssigkeit von unendlicher Ausdehnung ist;
3. daß die Teilchen starr sind;
4. daß kein Gleiten zwischen Teilchen und Flüssigkeit stattfindet;
5. daß die Geschwindigkeit klein ist oder, mit andern Worten, daß der Teilchenradius nicht zu groß ist.

Für die Systeme, für welche die orthokinetische Koagulation in Frage kommt, sind diese Bedingungen meistens erfüllt.

Die Wirkung der orthokinetischen Koagulation ist äußerst klein in Systemen mit sehr kleinen und somit sehr langsam fallenden Teilchen. Erst bei etwas größeren Teilchen (beim Ton etwa von $1\,\mu$ Radius oder mehr), kann die orthokinetische Koagulation eine praktisch bedeutsame Wirkung erlangen. Für die Teilchen mit einem Radius von $1\,\mu$ oder darüber ist aber die erste Bedingung sicher erfüllt, weil sie im Wasser sogar für etwa 10mal kleinere submikroskopische Teilchen gültig bleibt[1]). Die zweite Bedingung bedeutet, daß das Stokessche Gesetz in der Nähe einer festen Wand nicht streng gilt. Nach den Untersuchungen von A. Westgren[2]) ist aber die Dicke der Schicht an der Gefäßwand, in der die Formel nicht mehr gilt, nur von der Größenordnung des Teilchenradius. Bei den gewöhnlichen makroskopischen Abmessungen in den Versuchsgefäßen und -gläsern ist die zweite Bedingung also immer erfüllt. Erst bei ultramikroskopischen Messungen in der Nähe der Gefäßwand könnte es fraglich sein, ob dies auch zutrifft. Die dritte und vierte Bedingung sind für die meisten koagulierenden Systeme erfüllt. Die Teilchen im Wasser sind ja immer mit Wasserhüllen umgeben, mehr oder weniger hydratisiert, hydrophil oder hydrophob. Daraus folgt auch, daß das Gleiten zwischen Teilchen und Flüssigkeit praktisch in den meisten Fällen nicht möglich ist. Die hier in Frage kommenden Systeme entsprechen auch der fünften Bedingung. Der kritische Radius, oberhalb dessen die Geschwindigkeit von der durch die Formel angegebenen abweicht, ist nach H. S. Allen[3]) für Quarzkugeln im Wasser bei 0,085 mm oder 85 μ. Für Teilchen mit mehr als 50 μ Radius ist die orthokinetische Koagulationswirkung nicht mehr von praktischer Bedeutung. Nach diesen Überlegungen ist also die Stokessche Gleichung bei der Berechnung der Wirkung der orthokinetischen Koagulation anwendbar, vorausgesetzt, daß die Teilchen kugelförmige Gestalt haben.

[1]) A. Westgren hat gezeigt, daß die Formel für Goldteilchen von etwa 100 μ Radius noch sicher richtig ist. Vgl. z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 750—762 (1918).

[2]) Loc. cit. S. 27.

[3]) Loc. cit. S. 27.

Wie schon erwähnt, ist die Formel von Stokes nur für kugelförmige Teilchen gültig. Die Fallbewegung von anders geformten Teilchen ist bisher nicht mathematisch festgelegt worden. Gewöhnlich wird aber die Fallgeschwindigkeit der nichtkugelförmigen Teilchen nach der Stokesschen Formel, jedoch unter Einführung des sogenannten Äquivalentradius, ermittelt. Unter Äquivalentradius eines Teilchens versteht man den Radius eines gedachten kugelförmigen Teilchens, das mit gleicher Geschwindigkeit sinken würde und von demselben Material beschaffen wäre, wie das wirkliche, nichtkugelförmige Teilchen. Durch Angabe des Radius dieses gedachten Teilchens, den man mit Hilfe der Stokesschen Formel aus der gemessenen Fallgeschwindigkeit berechnen kann, bekommen wir eine Vorstellung von der Größe des wirklich fallenden Teilchens. Die Beziehungen zwischen den wirklichen Dimensionen und dem Äquivalentradius des Teilchens sind in sehr komplizierter Weise von der Form der Teilchen abhängig.

Für Rotationsellipsoide hat The Svedberg[1]) diese Verhältnisse quantitativ abgeleitet. Wenn die Masse der Kugel und die des Ellipsoids gleich sind, ist nach ihm der Äquivalentradius verschieden, je nachdem die Bewegung parallel der a- oder b-Achse des Ellipsoids verläuft. Besonders bei scheiben- und stabförmigen Teilchen können diese Unterschiede sehr fühlbar werden. Dies könnte die Anwendbarkeit der Stokesschen Gleichung ganz in Frage stellen, wenn wir nur einige Teilchen zur Beobachtung hätten, und wenn die Fallhöhe sehr klein wäre. Haben wir aber sehr viele Teilchen (wie gewöhnlich etwa bis 10^7 auf 1 ccm) und ist die Fallhöhe einige Dezimeter, so dürfte die Wahrscheinlichkeit für die eine oder andere Fall-Lage gleich groß sein. Messen wir nun statt jeder einzelnen Teilchengeschwindigkeit die mittlere Geschwindigkeit aller Teilchen, so dürfte der berechnete mittlere Äquivalentradius der mittleren Teilchengröße ziemlich gut entsprechen.

Als Stütze für diese Auffassung sei auf die Berechnungen und direkten Messungen von A. D. Hall[2]), H. Atterberg[3]), E. J. Russel[4]) und G. Wiegner[5]) hingewiesen. Nach diesen Autoren ist die Übereinstimmung zwischen den direkt experimentell bestimmten und den mit Hilfe der Stokesschen Gleichung aus der Fallgeschwindigkeit berechneten Teilchengrößen, bei nichtkugelförmigen Bodenteilchen recht gut.

---

[1]) Vgl. Arkiv för Kemi etc., utg. av. K. Svenska Vet. Akad. Stockholm **5**, Nr. **11** (1914).

[2]) Journ. Chem. Soc. Trans. **85**, 959 (1904).

[3]) Intern. Mitt. f. Bodenkunde **2**, 139 (1912).

[4]) Soil Conditions and Plant growth (London 1913), 152

[5]) Fühlings Landw. Ztg. **62**, Heft 1 (1913), 7.

Diese Untersuchungen berechtigen dazu, den Begriff des Äquivalentradius anzuwenden.

Die zurzeit besten Methoden zur Bestimmung der kontinuierlichen Zerteilungskurve der verschiedenen Radiengrößen in der Bodenzerteilung von Sven Odén[1]) und G. Wiegner[2]) gehen auch von der Anwendung der genannten Begriffe aus.

Hierzu kommt, daß bei kleinen Teilchen die Fall-Lage nicht unverändert bleibt. Infolge der Molekularstöße befinden sich die Teilchen in einer unregelmäßigen rotatorischen Bewegung, wodurch der Widerstand gegen die Bewegung immerfort wechselt. Man kann diese Drehungen der Teilchen, die den bald schnelleren und bald langsameren Fall verursachen, schon makroskopisch deutlich bei Graphitteilchen beobachten.

Wenn wir im folgenden bei der Berechnung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes der nichtkugelförmigen Teilchen die Stokessche Gleichung anwenden, so fordern wir nicht eine quantitative, sondern eine qualitative Gültigkeit. Unsere Berechnung beruht ja nur auf der Annahme, daß die Fallbewegung der kleinen nichtkugelförmigen Teilchen in der Flüssigkeit durchschnittlich eine gleichförmige und nicht eine beschleunigte Bewegung ist. Also bleibt die durchschnittliche Fallgeschwindigkeit konstant. Nach dem Vorangegangenen ist dies höchst wahrscheinlich.

b) Die Abhängigkeit des orthokinetischen Koagulationsverlaufes vom Radienverhältnis der großen und kleinen Teilchen. Der Hautraum.

Für diese Betrachtungen stellen wir uns ein System mit kugelförmigen Teilchen von zwei verschiedenen Größen vor. Der Radius der größeren Teilchen sei R und der der kleineren r.

Es entsteht nun die Frage, wie viele kleinere Teilchen durch ein größeres fallendes Teilchen während der Koagulation in einer Sekunde vom System abgerissen werden.

Vorerst seien die Betrachtungen nur für den Fall der raschen Koagulation durchgeführt. Als „rasche Koagulation" bezeichnet man, wie schon früher erwähnt, eine solche, bei welcher jedes in die Wirkungssphäre eines anderen tretende Teilchen haften bleibt.

[1]) Intern. Mitt. f. Bodenkunde (1915), 1–55; Koll.-Zeitschr. **26**, 116 (1920); Proc. Roy. Soc. Edinburg **44**, 99–115 (1924).

[2]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 41 (1918); H. Geßner, Koll.-Zeitschr. **88**, 115 (1926).

Unsere Aufgabe ist mithin, zu berechnen, wie viele kleine Teilchen in die Wirkungssphäre eines großen Teilchens infolge der Fallbewegung eintreten werden. Dieses Problem kann nicht exakt gelöst werden, weil die Differentialgleichungen über die Strom- und Wirbelfunktionen, die hier in Frage kommen können, nicht alle integrierbar sind.[1]) Damit wir doch bei unseren Untersuchungen weiterkommen können, müssen wir einige Arbeitshypothesen aufstellen. Als eine solche nehmen wir an, daß das große Teilchen beim Fallen die kleinen in einem hohlzylinderförmigen Raume attrahiert. Der äußere Radius dieses Hohlzylinders sei A_2 (= Attraktionsradius) und der innere Radius R (= Radius des großen Teilchens). Die Länge des Hohlzylinders (L) muß eine Funktion des beim Fallen zurückgelegten Weges sein. Beziehen wir unsere Rechnung auf eine Sekunde, so muß L eine Funktion der Fallgeschwindigkeiten v_R der großen Teilchen sein. Fallen die kleinen Teilchen auch, so muß L offenbar eine Funktion des Unterschiedes $v_R - v_r$, der Fallgeschwindigkeiten der großen und kleinen Teilchen, sein. Bezeichnen wir das Volumen des betreffenden Hohlzylinders mit b, so ist:

$$b = \pi (A_2^2 - R^2) L = \pi (A_2^2 - R^2) \cdot f (v_R - v_r) \qquad (8)$$

Nehmen wir ferner an, daß $f (v_R - v_r) = k_1 (v_R - v_r)$, wobei k_1 eine Konstante ist, und setzen nach Stokes $(v_R - v_r) = \frac{2\,g}{9\,\eta} (D - d) (R^2 - r^2) = k_2 (R^2 - r^2)$ und $A_2 = (R + r)$ (weil A_2 angenähert gleich der Summe der Teilchenradien ist), so wird aus Gleichung 8

$$b = \pi \cdot k_1 \cdot k_2 (r^2 + 2\,r\,R) (R^2 - r^2) = k_3 R^4 (2\,S + S^2 - 2\,S^3 - S^4), \quad (9)$$

wobei $k_3 = \pi \cdot k_1 \cdot k_2$; $S = \frac{r}{R}$.

b wird in dieser Gleichung 9 gleich Null, wenn $\frac{r}{R}$ gleich 1 ist. Wenn $\frac{r}{R} = 1$ ist, so sind die großen und kleinen Teilchen gleich groß, sie fallen beide mit gleicher Geschwindigkeit, und keines kann also infolge der Fallbewegung in die Wirkungssphäre eines anderen geraten. Es ergibt sich also, daß in monodispersen Systemen keine orthokinetische Koagulation vorhanden sein kann. Nur in polydispersen Systemen, in denen die Teilchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten fallen, kann ein kleineres, langsam fallendes Teilchen in den Fallweg eines größeren schneller fallenden geraten und mit demselben heruntergerissen werden. Nur polydisperse Systeme können

[1]) K. Hiemenz, Die Grenzschicht an einem in den gleichförmigen Flüssigkeitsstrom eingetauchten geraden Kreiszylinder, Inaug.-Dissertation Univ. Göttingen (Berlin 1911).

also orthokinetisch koagulieren. Ist $\frac{r}{R} = 0$ in der Gleichung 9, so wird auch $b = 0$. Allerdings wird das Verhältnis $\frac{r}{R}$ in polydispersen Systemen nie den Wert Null haben. Es nähert sich aber dem Wert Null, wenn die Radien der kleinen Teilchen sehr klein werden. Sehr kleine Teilchen werden also verhältnismäßig wenig von den großen Teilchen attrahiert. Dies ist ja leicht verständlich, wenn man sich erinnert, daß die Wirkungssphäre oder das Wirkungsgebiet um die großen

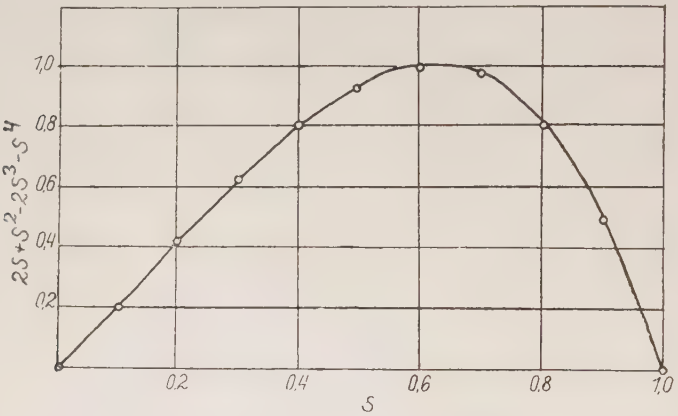

Fig. 3. Die Werte der Funktion $2\frac{r}{R}+\frac{r^2}{R^2}-2\frac{r^3}{R^3}-\frac{r^4}{R^4}$ beim Variieren von $\frac{r}{R}$.

Teilchen um so kleiner wird, je kleiner der Radius der kleinen Teilchen ist.

Die Abhängigkeit von b in der Formel 9 und damit die Größe der orthokinetischen Koagulationswirkung in Abhängigkeit vom Radienverhältnis $\frac{r}{R} = S$ (R ist als Konstante angenommen) der großen und kleinen Teilchen ist aus Fig. 3 ersichtlich. Daraus sieht man, daß der Ausdruck $\left[2\left(\frac{r}{R}\right)+\left(\frac{r}{R}\right)^2-2\left(\frac{r}{R}\right)^3-\left(\frac{r}{R}\right)^4\right]$ und mithin b seinen größten Wert hat, wenn $\frac{r}{R}$ etwa 0,6 ist.

Bisher haben wir die orthokinetische Koagulationswirkung nur eines einzigen großen Teilchens betrachtet. In einem System mit N_0 großen Teilchen muß der Raum, in dem die kleinen Teilchen in einer Sekunde attrahiert werden, N_0-mal größer sein als für ein Teilchen, also N_0 b. Dieser Satz gilt nur dann, wenn die großen Teilchen bei ihrer Fallwirkung einander nicht stören. Das trifft zu, wenn die Zahl der großen Teilchen im System genügend klein ist. Sind hingegen viele große Teilchen im System vorhanden, so kann man sich denken, daß ein großes Teilchen

genau auf derselben Bahn fällt, als ein eben vorangegangenes Teilchen. Von diesem sind bereits alle kleinen Teilchen in dieser Bahn attrahiert worden. Aus diesem Grunde vermag das nachfolgende große Teilchen nichts mehr mitzureißen. Deshalb müßten wir für die Gesamtheit aller großen Teilchen einen Mitreißraum annehmen, der kleiner als $N_0 b$ ist. Jedoch werden spätere Experimente zeigen, daß nur in Systemen mit großer Teilchenmenge diese gegenseitige Beeinflussung der großen Teilchen von Bedeutung ist. Bei unseren weiteren Betrachtungen ist diese Beeinflussung ohne Berücksichtigung geblieben. Das Volumen, in dem alle großen Teilchen die kleinen in einer Sekunde attrahieren, und das wir als „Hautraum" bezeichnen, ist nur so lange $N_0 b = B$, als die Zahl und der Radius der großen Teilchen während der Koagulation unverändert bleiben. Die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung kann aber die Zahl der großen Teilchen verändern und so auch auf die Größe des Hautraums wirken.

Um die Verhältnisse auch dann übersehen zu können, soll vorerst diskutiert werden, wie sich der Hautraum ändern würde, wenn die Gesamtmasse der großen Teilchen im System gleich bliebe, aber wenn der Radius der großen Teilchen variieren würde. Dazu nehmen wir ein System an, das M_0 Gramm große Teilchen vom Radius R auf 1 ccm aufweist. Die Anzahl der großen Teilchen auf 1 ccm beträgt dann $\frac{M_0}{D} \frac{3}{4 \pi R^3} = N_0$, wenn D die Dichte der Teilchen ist. Nach Gleichung 9 ist dann der Hautraum

$$N_0 b = B = \frac{M_0}{D} \cdot \frac{3}{4 \pi R^3} k_3 R^4 (2 S + S^2 - 2 S^3 - S^4)$$

oder, wenn $\frac{M_0}{D} \cdot \frac{3}{4 \pi} k_3 = k_4$ ist,

$$B = k_4 r (2 + S - 2 S^2 - S^3). \qquad (10)$$

Nach dieser letzten Gleichung 10 ist der Hautraum bei einem konstant bleibenden Radius der kleinen Teilchen r nur in einer Funktion $(2 + S - 2 S^2 - S^3)$ vom Radius der großen Teilchen abhängig.

Die Zahlen der Tabelle 7 S. 34 zeigen den Wert dieser Funktion für verschiedene $\frac{r}{R} = S$-Werte.

Die Zahlen dieser Tabelle 7 sind in der Fig. 4 graphisch dargestellt. Der Hautraum für verschiedene Systeme mit gleichgroßen kleinen Teilchen und mit einer für alle Systeme gleichen Menge großer Teilchen, deren Radien aber für verschiedene Systeme verschieden sein können, erreicht seinen größten Wert, wenn $\frac{r}{R} = 0{,}2246$ wird, also wenn R etwa 4,5mal so groß als r ist. Der Hautraum verändert sich überhaupt sehr

Tabelle 7.

Die Abhängigkeit des Hautraumes (B) vom Radienverhältnis der kleinen und großen Teilchen (S) in einem System mit unveränderlicher Gesamtmasse der großen Teilchen und unveränderlichem Radius der kleinen Teilchen.

$S = \frac{r}{R}$	Absoluter Wert von $2+S-2S^2-S^3$	Verhältniszahl der absoluten Werte, bezogen auf den Wert 2,000 = 100,0	Wert von R, wenn r = 1
0	2,000	100,0	—
0,1	2,079	103,9	10,00
0,2	2,104	105,2	5,00
0,3	2,093	104,6	3,33
0,4	2,016	100,8	2,50
0,5	1,875	93,7	2,00
0,6	1,664	83,2	1,67
0,7	1,377	68,8	1,43
0,8	1,008	50,4	1,25
0,9	0,551	27,6	1,1
1,0	0,00	0,0	1,0

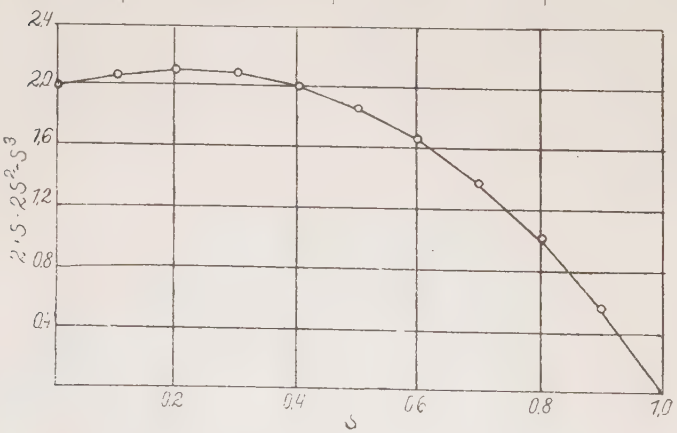

Fig. 4. Die Werte der Funktion $\left[2+\frac{r}{R}-2\frac{r^2}{R^2}-\frac{r^3}{R^3}\right]$ beim Variieren von $\frac{r}{R}$.

wenig, wenn $\frac{r}{R}$ zwischen 0 und 0,4 variiert. Die Veränderung beträgt dann nur einige Prozente.

Wie wir später erfahren werden, ist dieses Resultat sehr wichtig, weil es die Berechnungen ziemlich erleichtert und vereinfacht. Das Kleinerwerden des Hautraums mit der Verminderung der Radien der großen Teilchen ist natürlich auch von der Radiengröße der kleinen

Teilchen abhängig. Ist z. B. $\frac{r}{R}$ schon im Anfang der Koagulation wenigstens 0,4 oder ist der Radius der großen Teilchen wenigstens $2\frac{1}{2}$ mal größer als der der kleinen (was in sehr vielen Systemen zutreffen dürfte), so hat ein geringes Zusammenballen der großen Teilchen, d. h. ein kleiner Zuwachs ihrer Radien einen so geringen Einfluß auf die Größe des Hautraums, daß man diesen Einfluß manchmal vernachlässigen kann. Dies trifft um so besser zu, je weniger die Radien der großen Teilchen durch gegenseitige Aggregation zugenommen haben. Je weniger die Anfangsteilchenzahl der großen Teilchen durch perikinetische Koagulation abgenommen hat, um so weniger hat auch der Radius der großen Teilchen zugenommen. Die Zahl der großen Teilchen verkleinert sich nur infolge der Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung. Wie früher gezeigt wurde, hat nun diese Art der Koagulation keinen Einfluß, wenn die Anfangszahl der großen Teilchen etwa 10^7 oder weniger betrug. Wegen der Aggregation der großen Teilchen ändert sich also in einem solchen System die Größe des Hautraums nicht. Eine mittelgroße Zahl (etwa 10^9) wird durch die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung (in den gewöhnlichen Koagulationszeiten) etwa 10fach (bis zu 10^8) vermindert, was einer nur etwa zweifachen Vergrößerung des Radius entspricht.[1]) Eine sehr große Teilchenzahl (über 10^9) wird während der Koagulation um ein vielfaches kleiner, was auch einem vielfachen Größerwerden des Teilchenradius entspricht. Zusammenfassend läßt sich also folgendes aussagen: Der Hautraum einer bestimmten Gesamtmasse von großen Teilchen in Systemen mit kleinen Teilchen von unveränderlichem Radius bleibt während der ganzen Koagulation praktisch konstant bei einer Anfangsteilchenzahl $N_0 \leq 10^7$, oder bei $N_0 \geq 10^7$ und gleichzeitig dem Verhältnis $\frac{r}{R} < 0{,}4$. Der Radius der kleinen Teilchen bleibt während der Koagulation praktisch konstant, wenn die Zahl dieser Teilchen so klein ist, z. B. etwa 10^7, daß die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung diese Zahl praktisch nicht verändert. Ebenso trifft dies zu, wenn die orthokinetische Koagulation derart schnell und kräftig wirkt, daß die kleinen Teilchen praktisch nur an die großen Teilchen koagulieren und nicht miteinander zusammenballen. Wenn die kleinen Teilchen untereinander zusammenballen, also wenn ihr durchschnittlicher Radius während der Koagulation wächst, wird sich auch der Hautraum mit der Zeit vergrößern, weil

[1]) Bei einer konstanten Gesamtmasse von großen Teilchen im System ist die Zahl dieser Teilchen in diesem System umgekehrt proportional der dritten Potenz des Teilchenradius.

er nach der Formel 10 abhängig vom Radius der kleinen Teilchen ist. Erst nach längerer Zeit kann dieser Hautraum konstant werden, d. h. wenn die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung die Zahl der kleinen Teilchen bis zum Wert von etwa 10^8 erniedrigt hat. Wie die Diskussion der M. v. Smoluchowskischen Formeln gezeigt hat, wird sich dann diese Zahl in den gewöhnlichen Koagulationszeiten (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) nicht verändern.

Die Größe des Hautraumes ist nur im ersten Momente der Koagulation mit der Formel 9 auch in solchen Systemen definiert, in denen r sich nicht während der Koagulation verändert. (Also wenn $n_0 < 10^8$.)

Die Gesamtmasse und mithin der Radius der großen Teilchen bleiben auch nicht konstant, sondern sie wachsen in dem Maße, wie die kleinen Teilchen an die großen attrahiert werden. Dieses Phänomen wird im folgenden der Diskussion unterzogen. Zunächst wird angenommen, daß $N_0 < 10^8$ ist und mithin, daß N sich nicht während der Koagulation verändert. R_0 sei der Radius der großen Teilchen im Anfang der Koagulation, und R sei ihr durchschnittlicher Radius zur Zeit t. Die Größe von R ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$R^3 = (x \cdot R_0)^3 = \frac{N_0 \frac{4\pi}{3} R_0^3 + (n_0 - n) \frac{4\pi}{3} r^3}{N_0 \frac{4\pi}{3}},$$

dabei ist n die Anzahl der kleinen Teilchen zur Zeit t. Setzen wir $Vm = \frac{n_0 r^3}{N_0 R^3}$ (das Verhältnis der Massen der kleinen und großen Teilchen) und $n = n_0 f(t)$, so wird aus der vorigen Gleichung:

$$x^3 \cdot R_0^3 = R^3 + \frac{n_0}{N_0} r^3 - \frac{n_0 f(t)}{N_0} r^3$$

$$x^3 = 1 + V_m - V_m f(t) \qquad (11)$$

Setzen wir diesen Wert von R in die Gleichung 9 ein und bezeichnen den Hautraum aller großen Teilchen mit B, so ist:

$$B = N_0 k_3 R_0^3 \cdot x^3 \cdot r [2 + S - 2 S^2 - S^3]. \qquad (12)$$

Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, verändern sich die Werte des Ausdruckes in der Klammer nur um einige Prozente, wenn $S = \frac{r}{R}$ innerhalb der Grenzen 0 bis 0,4 variiert. Innerhalb dieser Grenzen können wir also annäherungsweise $[2 + S - 2S^2 - S^3]$ als eine Konstante betrachten. Schreiben wir also $N_0 \cdot k_3 \cdot R_0^3 \cdot r [2 + S - 2 S^2 - S^3] = k_6$, so bekommen wir annäherungsweise:

$$B = k_6 [1 + V_m - V_m \cdot f(t)], \qquad (13)$$

wenn

$$\frac{r}{R} = S < 0{,}4 \text{ ist.}$$

Nach dieser Gleichung 13 ist der Hautraum B zur Zeit t unter dem angenommenen Verhältnisse nur von einer Konstante k_6, von dem Verhältnis der Gesamtmassen der kleinen und großen Teilchen Vm und vom jeweiligen Zahlenfaktor f (t) der kleinen Teilchen abhängig.

Eine ähnliche Gleichung wie 13 läßt sich ableiten auch für den Fall, daß die großen Teilchen durch die Wirkung der Brownschen Molekularbewegung miteinander aggregieren. Ist die gesamte Masse der großen Teilchen im Anfang M_0, so ist sie zur Zeit t gleich $M_0 x^3$, wie aus der Auseinandersetzung auf dieser Seite ersichtlich ist. Dann aber ist B (vergleiche Gleichung 10):

$$B = x^3 k_4 r [2 + S - 2 S^2 - S^3]$$

oder

$$B = k_7 [1 + V_m - V_m \cdot [f (t)], \text{ falls } S = \frac{r}{R} < 0{,}4 \text{ ist.} \qquad (14)$$

Die Formeln von 8 bis 14 sind deshalb abgeleitet worden, weil mit ihrer Hilfe in den späteren Rechnungen eine Übersicht über die orthokinetischen Koagulationsverhältnisse möglich ist. Diese Übersicht will in ihren Einzelheiten nicht den Anspruch völliger Exaktheit erheben, weil ja die Formeln 8 bis 14 nur aus einigen Arbeitshypothesen abgeleitet worden sind; jedenfalls ist sie in vielen Fällen anwendbar zur Erkennung der Größenordnung.

Für Systeme mit nichtkugelförmigen Teilchen gelten wahrscheinlich die gleichartigen Beziehungen, wie für solche mit kugelförmigen Teilchen. Da man die Fallbewegung der nicht kugelförmigen Teilchen in Flüssigkeiten als gleich förmige betrachten kann (vergl. S .30), muß auch der Hautraum als Funktion der Fallgeschwindigkeit so lange als eine Konstante betrachtet werden, als die Fallgeschwindigkeit eine Konstante ist. Diese Behauptung ist ja die einzige, für die wir in unseren folgenden Berechnungen eine exakte Gültigkeit fordern. Die anderen in diesem Kapitel dargelegten Formeln und Behauptungen können als Arbeitshypothesen nur annäherungsweise gültig oder gar nicht gültig sein, falls im System noch andere bei der Formulierung nicht berücksichtigte Gesetzmäßigkeiten wirken. Auf eine solche Gesetzmäßigkeit deutet die aus unseren experimentellen Beobachtungen sich ergebende Tatsache, daß sehr große, schnell fallende Teilchen keine orthokinetischen Koagulationswirkungen ausüben, hin. Dieses wird später eingehender dargestellt werden.

III. Die Berechnung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes.

a) Rasche Koagulation.

α) Berechnung für den Fall, daß praktisch keine Koagulation durch die Brownsche Molekularbewegung im System stattfindet. Berechnung für Systeme mit kleinen Anfangsteilchenzahlen.

Es sind Systeme bekannt, die bei kleiner Anfangsteilchenzahl schon deutlich koagulieren. Solche sind z. B. viele Bodensuspensionen. Haben wir 20 g Boden (z. B. Schluffboden) in 1 Liter Wasser suspendiert, so entfallen etwa $6{,}4 \cdot 10^7$ Teilchen vom (angenommenen) Radius $5\,\mu$ $(= 5 \cdot 10^{-4}$ cm) auf 1 ccm der Suspension. In einem System mit nur etwa 10^7 Teilchen würde die Brownsche Molekularbewegung eine derartig geringe Koagulation bewirken, daß sie für die gewöhnlichen Koagulationszeiten ganz außer acht gelassen werden könnte. Dies ist schon sowohl experimentell als theoretisch bei der Darstellung der M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien bewiesen worden.

In solchen ruhenden Systemen, bei denen also die Koagulation durch Rühren ausgeschlossen ist, kann nur die orthokinetische Koagulation zu praktischer Auswirkung kommen. Für die Berechnung werden zwei Sorten von Teilchen angenommen, und zwar: N_0 große Teilchen mit dem Radius R und n_0 kleine Teilchen mit dem Radius r. Der Hauptraum sei B. In einer Zeit dt wird die Zahl der kleinen Teilchen um dn kleiner. dn ist durch die folgende Gleichung gegeben.

$$dn = -k_{10} n B dt. \tag{15}$$

k_{10} ist ein von den Maßeinheiten abhängiger Proportionalitätsfaktor, der gleich 1 wird, wenn wir n auf 1 ccm und B in Kubikzentimetern berechnen. Es ist also

$$dn = -n B dt.$$

Integriert wird es:

$$n = \frac{1}{C} e^{-\int B dt}.$$

Da wir das Integral $-\int B dt$ zwischen den Grenzen 0 und t brauchen, so wird für $t = 0$ das Integral $\int_0^t B d t = 0$, weil es ja keine Ausdehnung hat. Daraus ergibt sich, daß $\frac{1}{C} = n_0$ ist und mithin

$$n = n_0 e^{-\int B dt}. \tag{16}$$

Um weiter gehen zu können, nehmen wir zunächst an, daß B eine Konstante B_0 ist, daß also der Hautraum während der Koagulation sich nicht verändert, dann geht die Formel 16 in die Formel 17 über:

$$n = n_0 e^{-B_0 t}. \qquad (17)$$

Da aber B während der Koagulation sich verändert, so ist es richtiger, B nach 13 zu berechnen, also:

$$B = k_7 [1 + V_m - V_m \cdot f(t)] = a - V_m c \cdot f(t).$$

In dieser Gleichung wissen wir den genauen Wert von f (t) nicht. Wir können ihn aber in erster Annäherung durch $f(t) = e^{-B_0 t}$ ersetzen. Die Zahl der kleinen Teilchen ist dann

$$n = n_0 e^{-\int [a - V_m c e^{-B_0 t}] dt} = n_0 e^{-\int B_1 dt}. \qquad (16a)$$

Die Formel 16a gibt die Zahl der kleinen Teilchen genauer als 17. Sie ist auch nicht genau, weil wir als Annäherung $f(t) = e^{-B_0 t}$ angenommen haben. Eine bessere Annäherung ist $f(t) = e^{-\int B_1 dt}$ Brauchen wir diese Annäherung, so bekommen wir:

$$n = n_0 e^{-\int [a - V_m c e^{-\int B_1 dt}] dt} = n_0 e^{-\int B_2 dt}. \qquad (16b)$$

Einen noch genaueren Wert bekommen wir unter Anwendung von

$e^{-\int B_2 dt} = f(t)$; also $n = n_0 e^{-\int [a - V_m c e^{-\int B_2 dt}] dt} = n_0 e^{-\int B_3 dt}$ (16c)

und in der gleichen Weise bekommen wir:

$$n = n_0 e^{-\int B_m dt}. \qquad (16d)$$

Ist aber m eine genügend große Zahl, so müssen $B_{(m-1)}$ und B_m unendlich wenig voneinander verschieden sein, weil nach jeder erneuerten Korrektion n in den Gleichungen 16a bis 16d sich immer mehr dem richtigen Wert n nähert. Sind endlich $B_{(m-1)}$ und B_m miteinander identisch, so gibt die Gleichung 16d den richtigen Wert von n, es ist also identisch mit der Gleichung 16, und wir können $B = B_m$ (lim m genügend groß) schreiben. B_1, B_2, B_3 usw. können mit Hilfe der graphischen Integration berechnet werden.

Um den Einfluß der Größe von V_m auf die Koagulationsverhältnisse übersehen zu können, wurde der Koagulationsverlauf einiger Systeme berechnet, in denen $n_0 = 100$, $B_0 = 0{,}01$ und die V_m-Werte variierend angenommen wurden. Die Resultate sind in der Tabelle 8 wiedergegeben. Bei der Berechnung ist B, wie oben dargelegt, mit Hilfe der graphischen Integration erhalten worden. Als Beispiel einer solchen Integration ist Fig. 5 gegeben. (Dabei ist $V_m = 8$ angenommen.)

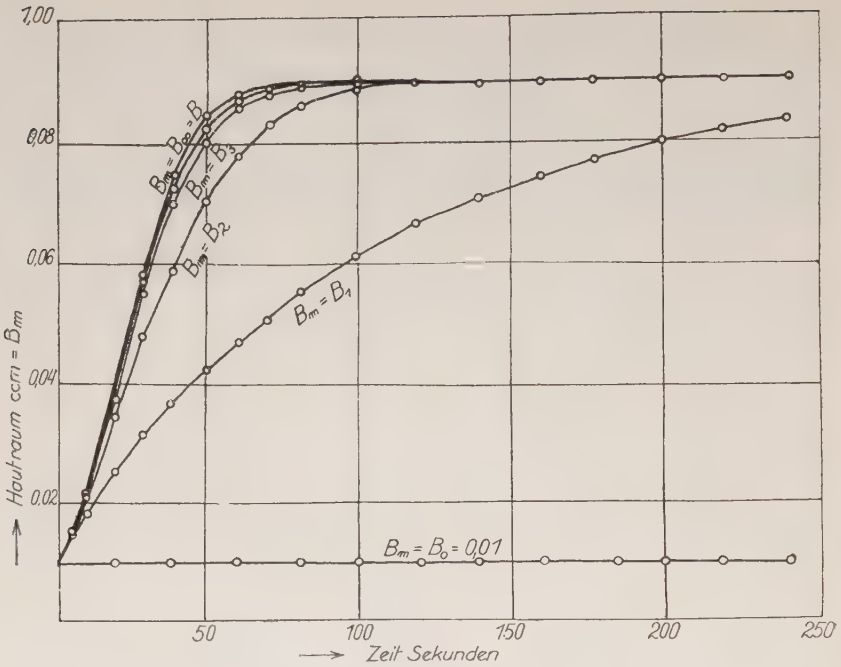

Fig. 5. Graphische Integrationskurven des Hautraumes B_m.

Tabelle 8.

Berechnete Verminderung der Zahl der kleinen Teilchen während der reinen orthokinetischen Koagulation, in verschiedenen Systemen, in denen das Verhältnis in der Gesamtmasse der großen und kleinen Teilchen variiert.

t	n							
	$V_m \simeq 0$	$V_m = 0{,}1$	$V_m = 0{,}2$	$V_m = 0{,}4$	$V_m = 1{,}0$	$V_m = 2{,}0$	$V_m = 4{,}0$	$V_m = 8{,}0$
0	100	100	100	100	100	100	100	100
20	82	82	82	81	80	79	74	65
40	67	67	66	65	62	57	44	21
80	45	44	43	41	35	25	9	1
160	20	18	17	15	8	3	—	—
320	4	3	3	2	—	—	—	—

Wenn das Verhältnis der Gesamtmassen der kleinen und großen Teilchen V_m im Anfang der Koagulation 0,1, 0,2 und 0,4 beträgt, vermindert sich nach obiger Tabelle die Zahl der kleinen Teilchen, wie in

einem System, wo dieses Verhältnis V_m unendlich klein ist. Die Abweichungen betragen nur einige Prozente. Wenn aber dieses Verhältnis V_m unendlich klein ist, so verändert sich B während der Koagulation unendlich wenig. B ist also eine Konstante gleich B_0. Dann geht aber die Formel 16 in die Formel 17 über.

Die Formel 17 ist also innerhalb der Fehlergrenzen von einigen Prozenten auch für Systeme anwendbar, in denen das Verhältnis der Gesamtmassen der kleinen und großen Teilchen etwa 0,4 oder weniger beträgt (und auch $\frac{r}{R} < 0{,}4$. Vgl. S. 36—37). Diese rechnerischen Abweichungen von einigen Prozenten können in den meisten Fällen keine praktische Bedeutung haben; denn die Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Teilchenzahlen betragen manchmal schon 10 Proz. Wenn das Verhältnis $V_m = 1$ oder mehr beträgt, weicht der Koagulationsverlauf schon deutlich von den Fällen ab, in denen V_m sehr klein ist. Wenn $V_m = 8$ oder mehr ist, verläuft die orthokinetische Koagulation außerordentlich viel rascher als in Fällen, wo $V_m \sim 0$ ist. Dann hat der Koagulationsverlauf auch einen deutlich autokatalytischen Charakter. Die Zahlen der Teilchen vermindern sich im Anfang sehr langsam, weil die wenigen großen Teilchen noch eine geringe mitreißende Wirkung haben. Die Wirkung der großen Teilchen nimmt aber rasch zu, weil sehr viele kleine Teilchen durch Anhaften die Massen und die Radien der großen Teilchen vergrößern. Dementsprechend vermindert sich die Zahl der kleinen Teilchen durch die gesteigerte mitreißende Wirkung der großen Teilchen nach einiger Zeit sehr schnell. Auf diesen autokatalytischen Koagulationsverlauf werden wir noch in einem späteren Kapitel zu sprechen kommen.

Es muß nun betont werden, daß nicht in allen Systemen mit $V_m < 0{,}4$ die Formel 17 anwendbar zu sein braucht. Den erwähnten Grenzwert $V_m < 0{,}4$ haben wir ja aus der Berechnung mit einem System von Teilchen erhalten, die als kugelförmig angenommen wurden. In Systemen mit nichtkugelförmigen Teilchen, wie die meisten Suspensionen sind, kann der Grenzwert des Verhältnisses größer oder kleiner als 0,4 sein. Bei solchen Systemen muß aber doch die Formel 17 anwendbar sein, solange die Koagulationsverhältnisse nur sehr wenig durch die an die großen Teilchen adhärierten kleinen Teilchen und den dadurch veränderten Hautraum beeinflußt werden.

Dis bisher abgeleiteten Formeln geben die Anzahl der kleinen Teilchen in denjenigen Teilen der kolloiden oder dispersen Systeme an,

in denen die großen Teilchen noch fallen. Es ist aber von größter Bedeutung, auch die Zahlen der kleinen Teilchen in denjenigen Schichten zu kennen, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind. Wie wir später noch erfahren werden, ist dies besonders für die experimentelle Prüfung der Theorie und für praktische Zwecke wichtig.

Zur Bestimmung der kleinen Teilchen in den Schichten, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind, bezeichnen wir den Abstand der Oberfläche der betreffenden Suspensionen von dem Boden des Gefäßes mit H_A (in Zentimetern). Die Suspenison hat also in dem Gefäß eine Schichtdicke von H_A cm. Die großen Teilchen, die zu Beginn der Koagulation im Abstand H_A vom Boden waren, haben in der Zeit t den Weg $t\,V_R$ zurückgelegt; sie befinden sich jetzt im Abstand $H_A - tV_R$ vom Boden; diesen Abstand bezeichnen wir als Ht.

Für die weiteren Betrachtungen nehmen wir derartig kleine Teilchen an, daß ihr Fallen gegenüber der Bewegung der großen Teilchen ganz unberücksichtigt gelassen werden kann. Ferner soll jetzt das Verhältnis $\frac{n_0 r^3}{N_0 R^3} = V_m$ so klein (kleiner als 0,4) sein, daß man ohne praktisch wirksamen Fehler bei der Berechnung der n-Werte die Formel 17 anwenden kann. Die Zahl der kleinen Teilchen zur Zeit t nach dem Koagulationsbeginn im Abstand H_t ist dann n. Da aber die orthokinetische Koagulation nach der Zeit t im Niveau H_t nicht mehr wirkt, und da keine andere Koagulation vorhanden ist, ist die Zahl der kleinen Teilchen im Niveau H_t später als t immer noch n für den Fall, daß keine Vermischung der verschiedenen Schichten eingetreten ist. Nach dem Gesagten ist also die Anzahl der kleinen Teilchen in den Abständen H_1, H_2, H_3 usw., aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind, gleich n_1, n_2, n_3 usw. Die durchschnittliche Zahl der kleinen Teilchen n_H zwischen den Abständen $(H_t)_1$ und $(H_t)_2$ ist dann:

$$n_H = \frac{1}{(t_2 - t_1)_e} \int_{t_1}^{t_2} n_0 e^{-B_0 t}\, dt = \frac{n_0}{t_2 - t_1 / B_0} [e^{-B_0 t_1} - e^{-B_0 t_2}]. \qquad (18)$$

Für den Spezialfall, daß $t_1 = 0$, $t_2 = t$ und $(H_t)_1 = H_A$ ist, geht die Formel 18 in die folgende über:

$$n_H = \frac{n_0}{B_0 t} [1 - e^{-B_0 t}]. \qquad (19)$$

Wenn auch die kleinen Teilchen fallen, so sind diejenigen, die sich im Anfang im Abstand H_A befinden, zur Zeit t zum Abstand $H_A - v_r \cdot t$ gefallen. Zwischen den Abständen H_A und $H_A - v_r . t$ befinden sich zur Zeit t also keine kleinen Teilchen. Im Abstand $H_A - v_r \cdot t$

ist die Zahl der kleinen Teilchen n_0 und im Abstand H_t gleich $n_0 e^{-B_0 t}$ und zwischen $H_A - v_r t$ und Ht durchschnittlich:

$$\frac{1}{t}\int_0^t n_0 e^{-B_0 t} d t = \frac{(H_A - v_r t - Ht) n_0}{(H_A - v_r t - Ht) B_0 t} [1 - e^{-B_0 t}]$$

und durchschnittlich zwischen H_A und H_t:

$$n_H = \frac{(H_A - v_r t - Ht)}{(H_A - H_t)} \cdot \frac{n_0}{B_0 t} [1 - e^{-B_0 t}] = \frac{(v_R - v_r)}{v_R} \frac{n_0}{B_0 t} [1 - e^{-B_0 t}]$$

oder

$$n_H = \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \cdot \frac{n_0}{B_0 t} [1 - e^{-B_0 t}]. \qquad (20)$$

Die bisherigen Berechnungen umfassen lediglich die Koagulation von Systemen mit nur zwei Teilchensorten. In den meisten Systemen, die untersucht zu werden pflegen (z. B. Bodensuspensionen), sind Teilchen von allerlei Größen vorhanden. Deshalb wäre es sehr wichtig, auch den Koagulationsverlauf solcher Systeme kennen zu lernen; diesen leiten wir ab für den einfacheren Fall, bei welchem das Verhältnis der Massen der kleinen und großen Teilchen V_m so klein (0,4 oder weniger) ist, daß die Formel 17 angewendet werden kann.

Zuerst machen wir die Annahme, daß im System verschiedene Sorten großer Teilchen, aber nur eine Sorte kleiner Teilchen vorkommen. Die Radien der verschiedenen Kategorien der großen Teilchen seien $R_1, R_2, R_3, \ldots R_n$, wobei $R_1 < R_2 < \ldots R_n$. Die entsprechenden Hauträume für diese verschiedenen Teilchensorten seien $B_1, B_2, \ldots B_n$. Die Summe $[B_1 + B_2 + \ldots B_n]$ ist der Gesamthautraum. Sie ist eine Konstante, weil ihre einzelnen Glieder als Konstante angenommen sind. Dann ist aber die Anzahl der kleinen Teilchen (ähnlich wie Formel 17 abgeleitet)

$$n = n_0 e^{-[B_1 + B_2 + \cdots B_n]t}. \qquad (21)$$

Bei der Ableitung der Formel 21 wird angenommen, daß die Hauträume $B_1, B_2, \ldots B_n$ usw. während der Koagulation konstant sind. Dies trifft jedenfalls nicht zu, weil die verschiedenen Sorten von großen Teilchen schon miteinander orthokinetisch koagulierend wirken können. Die größten von den Teilchen mit dem Radius R_n attrahieren nicht nur die kleinen Teilchen mit dem Radius r, sondern auch die großen Teilchen mit den Radien R_1, R_2 usw. Daraus folgt, daß der Hautraum B_n mit der Zeit wächst, weil die Gesamtmasse der großen Teilchen, mit dem anfänglichen Radius R_n, durch Anhaften von Teilchen mit Radius R_1, R_2 usw. wächst. (Der Hautraum B ist ja nach der Formel 10 proportional zur Gesamtmasse der großen Teilchen. Der Zuwachs der Gesamtmasse der großen Teilchen durch Anhaften von kleinen Teilchen mit dem Radius r

kann hier vernachlässigt werden, weil wir die Anwendbarkeit der Formel 17 vorausgesetzt haben.) Gleichzeitig vermindern sich aber entsprechend die Hauträume B_1, B_2 usw. Die Summe $B_1 + B_2 + \ldots B_n$ bleibt also angenähert doch konstant, trotzdem ihre einzelnen Glieder sich während der Koagulation verändern. Dies ist nur angenähert richtig, wenn $\frac{R}{r} < 0{,}4$ ist, wie aus der Diskussion der Formel 10 hervorgeht. Nach dieser Formel 10 ist nämlich der Hautraum einer bestimmten Masse von großen Teilchen angenähert eine Konstante, auch wenn das Radienverhältnis zwischen 0 und 0,4 variiert. Es geht also daraus hervor, daß die Formel 21 innerhalb der gegebenen Begrenzungen richtige Werte liefert.

Die Berechnung gestaltet sich etwas anders, wenn wir die Anzahl der kleinen Teile kennen wollen, die sich in den Schichten befinden, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind. Wir wollen die Berechnung zuerst für solche Verhältnisse unter der Annahme durchführen, daß die verschiedenen Sorten von großen Teilchen nicht miteinander orthokinetisch koagulierend wirken, sondern daß sie nur die kleinen Teilchen attrahieren würden. Zur Ableitung der Formel kommt dann die oberste Schicht des Systems zu Beginn der Koagulation in Betracht. Die Dicke dieser Schicht sei $H_A - H_t$. Als Zeit betrachten wir diejenige Zeit, in der die kleinsten von den großen Teilchen mit dem Radius R_1 von H_A bis H_t gefallen sind. Diese Teilchen mit dem Radius R_1 haben die Zahl der kleinen Teilchen im Abstand H_t auf $n_0 e^{-B_1 t}$ erniedrigt. Die Teilchen mit dem Radius R_2 sind von H_A bis H_t in der Zeit t_2 gefallen. Diese Teilchen haben also nur während der Zeit t_2 koagulierend gewirkt. Alle Teilchen mit dem Radius R_1 und R_2 haben zusammen die Zahl der kleinen Teilchen im Abstand H_t bis $n_0 e^{-[B_1 t + B_2 t_2]}$ erniedrigt. Durch eine analoge Betrachtung kommt man zum Schluß, daß alle großen Teilchen die Anzahl der kleinen Teilchen im Abstand H_t (gleich n_{Ht}) auf $n_0 e^{-[B_1 t + B_2 t_2 + \cdots B_n t_n]}$ erniedrigen. Unter Anwendung der Stokesschen Gleichung ergibt sich sehr leicht, daß

$$t_2 = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 t \quad \text{und} \quad t_n = \left(\frac{R_1}{R_n}\right)^2 t$$

ist. Es wird also die Zahl der kleinen Teilchen im Abstand H_t:

$$n_{(Ht)} = n_0 e^{-t\left[B_1 + B_2\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 + \ldots B_n\left(\frac{R_1}{R_n}\right)^2\right]}. \tag{22}$$

Nehmen wir das Mittel der $n_{(Ht)}$-Werte und setzen

$$\left[B_1 + B_2\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 \ldots B_n\left(\frac{R_1}{R_n}\right)^2\right] = Br,$$

so bekommen wir die durchschnittliche Anzahl der kleinen Teilchen zwischen den Abständen H_{t_1} und H_{t_2}:

$$n_H = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} n_0 e^{-Brt} = \frac{n_0}{(t_2 - t_1) Br} [e^{-Brt_1} - e^{-Brt_2}]. \quad (23)$$

Berücksichtigen wir aber die Tatsache daß die verschiedenen Sorten von großen Teilchen auch miteinander orthokinetisch koagulierend wirken können, so bekommen wir statt 22 eine Formel von folgender Form:

$$n_{(Ht)} = n_0 e^{-\left[\int_0^t B_1 dt + \int_0^{t_2} B_2 dt + \ldots \int_0^{t_n} B_n dt\right]}. \quad (24)$$

Dabei sind die Hauträume $B_1, B_2, \ldots B_n$ als Funktionen von t betrachtet.

Die Berechnung nach dieser Formel wird sehr mühsam sein, weil sie die genaue Kenntnis der Funktionen $\int B_1 dt$, $\int B_2 dt$, $\int B_n dt$ voraussetzt. Die quantitative Berechnung dieser Funktionen führt zu sehr komplizierten Gleichungen. Deswegen genügt uns hier nur die Diskussion der Formel 24. In dieser sind die Zeiten t_2, t_3, $\ldots t_n$ usw. angenähert $t_2 = t\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2$, $\ldots$ $t_n = t\left(\frac{R_1}{R_n}\right)^2$ oder noch kleiner.

Noch kleiner können diese Zeiten sein, weil die Teilchen mit den Radien $R_2, R_3, \ldots R_n$ im Anfang infolge Koagulation wachsen, woraus schnelleres Fallen verursacht werden kann.

Die Wirkungszeit der größeren „großen Teilchen" nimmt also sehr rasch, umgekehrt proportional der zweiten Potenz des Teilchenradius, ab. Daraus folgt aber, daß die Wirkung dieser größeren „großen Teilchen" verhältnismäßig sehr klein ist, besonders, wenn außerdem die kleinsten „großen Teilchen" kurze Zeit einwirken. Ist überdies die Gesamtmasse dieser größeren „großen Teilchen" klein, so kann ihre Wirkung so klein werden, daß man sie, wenigstens für die Anfangsperioden, vernachlässigen kann. Dann ist aber eine Gleichung von der Form der Gleichungen 22 und 23 anwendbar. Eine Gleichung von dieser Form gibt also wenigstens in den Anfangsperioden annäherungsweise die Zahl der kleinen Teilchen an, auch wenn die verschiedenen Sorten von großen Teilchen miteinander orthokinetisch koagulierend wirken. Eine solche Gleichung gibt die Zahl der kleinen Teilchen um so genauer an, je weniger verschieden die Radien der großen Teilchen sind, weil bei sehr nahe aneinander liegenden Radiengrößen die orthokinetische Koagulationswirkung sehr klein werden kann. (Vgl. Formel 10.) Nach längerer Zeit nimmt die Zahl der kleinen Teilchen langsamer ab, als man es nach einer Formel, ähnlich der Formel 22, berechnet, weil dann schon viele von den kleineren „großen Teilchen" an die

größeren „großen Teilchen" attrahiert werden, mit diesen schneller fallen und eine kürzere Zeit orthokinetisch koagulierend wirken.

Die bisherigen Formeln geben die Abnahme der kleinen Teilchen nur für den Fall, daß sie alle gleichgroß sind. Haben wir es aber mit einem System zu tun, in welchem verschiedene Größenordnungen kleiner Teilchen vorkommen, so muß ihr Koagulationsverlauf nach folgenden Prinzipien formuliert werden: Wir nehmen an, daß sich in einem koagulierenden System $(n_0)_1$ kleine Teilchen vom Radius r_1, $(n_0)_2$ kleine Teilchen vom Radius r_2 und $(n_0)_n$ kleine Teilchen vom Radius r_n vorfinden. Ferner wird angenommen, daß diese verschiedenen Sorten kleiner Teilchen aufeinander eine derart geringe koagulierende Wirkung ausüben, daß sie praktisch nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Gesamthautraum, mit dem die großen Teilchen auf die Teilchensorte mit Radius r_1 wirken, sei Br_1. Die entsprechenden Hauträume für die Teilchensorten mit Radius $r_2 \ldots r_n$ sind dann $Br_2 \ldots Br_n$.

Für den Fall, daß das Verhältnis der Gesamtmassen der kleinen und großen Teilchen $V_m < 0{,}4$, läßt sich die Verminderung der Gesamtzahl der kleinen Teilchen sehr einfach berechnen, indem die einzelnen Gleichungen (nach 17) für die verschiedenen Sorten der kleinen Teilchen summiert werden. Es wird also:

$$(n)_1 + (n)_2 + \ldots + (n)_n = (n_0)_1 e^{-Br_1 t} + (n_0)_2 e^{-Br_2 t} + \ldots (n_0)_n e^{-Br_n t} \quad [25]$$

Diese Gleichung geht in eine der Gleichung 21 ähnliche über für den Fall, daß ist:

$$e^{-Br_1 t} = e^{-Br_2 t} = \ldots e^{-Br_n t}.$$

Wenn aber die Radien der verschiedenen Kategorien kleiner Teilchen verschieden groß sind, müssen auch die Hauträume für die verschiedenen Teilchengruppen verschieden sein, und die Gesamtzahl aller Kategorien kleiner Teilchen müssen nach der langen Formel 25 berechnet werden. In vielen Fällen sind jedoch die Zahlen, sowie die Radien der kleinen Teilchen vollkommen unbekannt, und die quantitative Berechnung ist nicht durchführbar. Für solche Fälle läßt sich manchmal der Koagulationsverlauf mit einer Annäherungsformel berechnen.

Die Formel 25 kann nämlich angenähert durch folgende Formel ersetzt werden:

$$(n_0)_1 e^{-Br_1 t} + \ldots (n_0)_n e^{-Br_n t} = [(n_0)_1 + (n_0)_2 + \ldots (n_0)_n] e^{-x t} = \Sigma n_0 e^{-x t}. \quad (26)$$

„x" bedeutet eine z. B. aus experimentellen Daten erhaltene Konstante, die derart gewählt worden ist, daß die Gültigkeitsbedingungen für die Gleichung 26 möglichst genau erfüllt werden. Die Annäherungs-

gleichung ist bis auf einige Prozente genau, wenn die Radien der kleinen Teilchen in den verschiedenen Gruppen nicht stark voneinander abweichen, oder bei größerer Variation der Teilchenradien, wenn die meisten Teilchen einer oder mehreren nahe aufeinander folgenden Radiengrößen angehören. Um einige Beispiele für die Anwendungsmöglichkeit der Annäherungsformel zu geben, haben wir in der folgenden Tabelle 9 den nach der Formel 25 und den nach der Annäherungsformel 26 berechneten Koagulationsverlauf einiger angenommener Systeme dargestellt.

Tabelle 9.

Einige Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten der Annäherungsformel 26 an Stelle der Formel 25.

	Angenommen, daß alle Teilchen gleichgroß sind und Br = 0,01		Angenommen $\Sigma n_0 = 100$							
			$(n_0)_1 = 50$ $(n_0)_2 = 50$ $Br_1 = 0{,}007$ $Br_2 = 0{,}014$		Br $(n_0)_1 = 25;0{,}004$ $(n_0)_2 = 25;0{,}008$ $(n_0)_3 = 25;0{,}012$ $(n_0)_4 = 25;0{,}016$		Br $(n_0)_1 = 25;0{,}004$ $(n_0)_2 = 25;0{,}008$ $(n_0)_3 = 50;0{,}016$		Br $(n_0)_1 = 10;0.002$ $(n_0)_2 = 10;0.004$ $(n_0)_3 = 10;0\,008$ $(n_0)_4 = 10;0{,}016$ $(n_0)_5 = 60;0{,}032$	
	berechnet nach		berechnet nach		berechnet nach		berechnet nach		berechnet nach	
	(25)	(26) $0{,}01 = x$	(25)	(26) $0{,}01 = x$	(25)	(26) $x = 0{,}0093$	(25)	(26) $0{,}1 = x$	(25)	(26) $0{,}017 = x$
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
20	82	82	81	82	82	83	80	82	66	71
40	67	67	66	67	68	69	66	67	47	51
80	45	45	45	45	48	48	45	45	29	25
160	20	20	22	20	26	22	24	20	16	7

Die Zahlen dieser Tabelle 9 zeigen das sehr umfangreiche Anwendungsgebiet der Annäherungsformel 26. In vielen Systemen, in denen der Hautraum für die verschiedenen Arten kleiner Teilchen um das Achtfache variiert, gibt die Annäherungsformel Werte, die nur um einige Proz. von der richtigen Zahl abweichen. Die Formel 26 ist also für diese Fälle praktisch sogar quantitativ anwendbar, weil die Versuchsfehler meistens schon viel größer sind. Da der Hautraum nach der Formel 10 (wenn $\frac{r}{R} < 0{,}4$) angenähert proportional dem Radius der kleinen Teilchen ist, kann gesagt werden, daß für die Systeme, in denen $\frac{r}{R} < 0{,}4$ ist und in denen die Radien der kleinen Teilchen etwa um das Achtfache

variieren, noch die Annäherungsformel 26 statt der Formel 25 zu gebrauchen ist. Die Radien der kleinen Teilchen können sogar noch mehr variieren, ohne daß sich die Gültigkeit der Formel 26 wesentlich ändert. Nur muß dann der überwiegend größte Teil dieser kleinen Teilchen innerhalb der um das etwa Achtfache variierenden Radiengrößen liegen.

Um für die Schichten, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind, die Zahl der kleinen Teilchen zu bekommen, braucht man nur den Mittelwert zu bilden, wie es bei der früheren Ableitung der entsprechenden Formel gemacht wurde, also:

$$\Sigma n_H = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} \Sigma n_0 e^{-xt} dt = \frac{\Sigma n_0}{(t_2 - t_1)\, x} [e^{-x t_1} - e^{-x t_2}]. \quad (27)$$

Diese Annäherungsformel 27 erlaubt die ziemlich genaue Berechnung von $\Sigma n_H = (n_1)_H + .(n_2)_H + \ldots (n_0)_H$ für dieselben Verhältnisse, für die die Annäherungsformel 26 anwendbar ist. Die Berechnung nach dieser Formel setzt natürlich voraus, daß man die Fallbewegung der kleinen Teilchen gegenüber der der großen nicht zu berücksichtigen braucht, daß also die Radien der kleinen Teilchen ziemlich klein sind.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß alle Formeln von 15 bis 27 auch dann gültig sind, wenn statt der Zahl der kleinen Teilchen ihre Mengen auf 1 ccm in der Berechnung eingesetzt werden. Da die Koagulation durch die Brownsche Molekularbewegung die Zahlen der Teilchen nicht verändert, also die kleinen Teilchen nicht miteinander aggregieren, muß die Masse eines kleinen Teilchens während der ganzen Koagulation unverändert bleiben, und die Gesamtmasse der kleinen Teilchen muß deshalb direkt proportional ihren Zahlen sein. Ist die Gesamtmenge der kleinen Teilchen auf 1 ccm $= m_0$ zu Anfang der Koagulation, und m im Zeitpunkt t nach Koagulationsbeginn, so können wir m_0 und m ohne weiteres an Stelle von n_0 und n in die Formeln 15 bis 27 einsetzen.

β) Berechnung des Koagulationsverlaufes für den Fall, daß neben der orthokinetischen Koagulation die Koagulation durch die Brownsche Molekularbewegung bei der Teilchenaggregation wirksam ist. Berechnung für große Anfangsteilchenzahlen.

Wenn die Zahlen N_0 und n_0 etwa 10^9 oder größer sind, bewirkt die Brownsche Molekularbewegung eine gegenseitige Berührung der Teilchen, wie aus der Diskussion der M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien hervorging. Der Koagulationsvorgang ist dann als die Summe der gleichzeitigen Wirkungen der

Brownschen Molekularbewegung und der Fallbewegung zu betrachten. Da die Wirkung der Brownschen Molekularbewegung bei der Koagulation in einer sehr komplizierten Weise vom Radienverhältnis $\frac{R}{r}$ abhängig ist, wird die quantitative Durchführung der Berechnung des Gesamteinflusses der orthokinetischen und perikinetischen Koagulation in einigen Fällen sehr schwer sein. Wie wir erfahren werden, hat dann aber die Durchführung der Berechung keine praktische Bedeutung.

In günstigen Verhältnissen ist die Berechnung möglich und praktisch wichtiger. Die hauptsächlichsten Fälle, in denen gleichzeitig Fallbewegung und Brownsche Molekularbewegung in einem polydispersen System mit zwei Teilchensorten verschiedener Größe koagulierend wirken können, sollen im folgenden diskutiert werden:

1. Die Anzahl der kleinen Teilchen n_0 ist so klein (etwa 10^8 oder weniger), daß ihr Zusammenballen durch Brownsche Molekularbewegung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Anzahl der großen Teilchen kann groß oder mittelgroß sein (etwa 10^9 oder mehr). In diesem System koagulieren die großen Teilchen nach H. Müller, wie wenn die kleinen nicht vorhanden wären. Ihre Zahl N im Zeitpunkt t nach dem Koagulationsbeginn ist dann:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_N}}.$$

Wenn keine orthokinetische Koagulation vorhanden wäre, würde die Zahl n der kleinen Teilchen nach H. Müller betragen:

$$n = \frac{\lambda \cdot N_0}{\left[(V_n \lambda + 1)\left(1 + \frac{t}{T_N}\right)^{\lambda} - 1\right]\left[1 + \frac{t}{T_N}\right]}. \qquad \text{(Formel a)}$$

Wenn keine Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung vorhanden wäre, ist die Zahl n nach der Formel 16:

$$n = n_0 \, e^{-\int B \, dt}. \qquad \text{(Formel b)}$$

Bei Zusammenwirkung von Fallbewegung und Brownscher Molekularbewegung muß die Anzahl der kleinen Teilchen n geringer sein als die, welche sich aus Formel a oder b berechnen läßt.

Die Zahl der kleinen Teilchen müßte als Resultante der Ergebnisse aus beiden Formeln berechnet werden.

Die Differentialgleichung dieser Resultante kann folgendermaßen abgeleitet werden: Aus Formel a ergibt sich durch Differentiieren und Umrechnen:

$$\frac{dn}{dt} = -W_1 \, n^2 - (\lambda + 1) \, n \, \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_N}} W_1.$$

Aus der Formel b ergibt sich:

$$\frac{dn}{dt} = -n\,B.$$

Beim Zusammenwirken von peri- und orthokinetischer Koagulation muß sein:

$$\frac{dn}{dt} = -W_1 n^2 - (\lambda + 1)\, n \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_N}} W_1 - n\,B.$$

Die Differentialgleichung von Bernoullischem Typ kann noch durch teilweise Integration auf folgende Form gebracht werden:

$$n^{-1} = -\left(1 + \frac{t}{T_N}\right)^{\lambda+1} \cdot e^{+\int B\,dt} \left[- W_1 \int \left(1 + \frac{t}{T_N}\right)^{-(\lambda+1)} \cdot e^{-\int B\,dt} dt + C \right] \quad (28)$$

Die Eigenschaften der Gleichung 28 sind in dieser Arbeit nicht näher untersucht worden.

2. Die Anzahl der kleinen Teilchen ist mittelgroß (etwa 10^9) oder groß (etwa 10^{11}) und die Anzahl der großen Teilchen ist groß (etwa 10^{10} oder mehr). In diesem Falle wird die Zahl der kleinen Teilchen durch die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung nach H. Müller äußerst schnell erniedrigt. Wegen der Brownschen Molekularbewegung koagulieren die kleinen Teilchen derart schnell, daß man ihre orthokinetische Koagulation praktisch nicht mehr zu berücksichtigen braucht. Der in folgender Tabelle 10 angegebene und nach H. Müller berechnete Koagulationsverlauf der kleinen Teilchen gibt eine Übersicht über diese Verhältnisse. In der Berechnung ist angenommen, daß N_0 sehr groß (10^{11}) ist, $n_0 = 10^{11}$ und $\frac{A_1}{\varrho} = 2$, $\Theta = 290$, $\eta = 0{,}01$, $\lambda = \frac{1 + \left(\frac{R}{r}\right)^2}{2\frac{R}{r}}$ variiert (s. Tabelle 10).

Hieraus ist deutlich ersichtlich, daß bei einer sehr großen Anzahl von großen Teilchen die kleinen praktisch schon in 10 Sekunden durch Brownsche Molekularbewegung an die großen Teilchen koagulieren. In solchen Systemen braucht also die Wirkung der orthokinetischen Koagulation praktisch nicht berücksichtigt zu werden.

Hier ist die Zahl aller Teilchen $(n + N)$ praktisch immer gleich der Zahl der großen Teilchen, also $(N + n) = N = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_N}}$.

Tabelle 10.

Die nach H. Müller berechnete Abnahme der kleinen Teilchen, wenn sehr viele große Teilchen vorhanden sind. $N_0 = 10^{11}$; $n_0 = 10^{11}$; $\Theta = 290$; $\eta = 0{,}01$; $\frac{A_1}{\varrho} = 2$; $T_N = 1{,}88525$.

t Sekunden	$\lambda = 1$ n	$\lambda = 2$ n	$\lambda = 4$ n	$\lambda = 8$ n
0	$1000 \cdot 10^8$	$1000 \cdot 10^8$	$1000 \cdot 10^8$	$1000 \cdot 10^8$
10	$13{,}7 \cdot 10^8$	$2{,}6 \cdot 10^8$	$0{,}1 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$
20	$3{,}3 \cdot 10^8$	$0{,}3 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$
40	0,8	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$

3. Die Anzahl der kleinen Teilchen ist mittelgroß (etwa 10^9) oder groß (etwa 10^{11}), die Anzahl der großen Teilchen mittelgroß (etwa 10^9) und das Verhältnis der Radien der großen und kleinen Teilchen $\frac{R}{r} = 20$ oder mehr. Hier wirkt die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung zwischen großen und kleinen Teilchen sehr ausgesprochen. Sehr rasch verschwinden die kleinen Teilchen aus dem System durch Koagulation an die großen Teilchen. Da schon infolge der Brownschen Molekularbewegung die kleinen Teilchen in wenigen Sekunden verschwinden, hätte es keine praktische Bedeutung, ihre noch raschere Abnahme für den Fall einer gleichzeitigen Wirkung der orthokinetischen Koagulation zu untersuchen.

4. Die Anzahl der kleinen Teilchen ist mittelgroß oder groß, die der großen Teilchen mittelgroß und gleichzeitig $\frac{R}{r} = 5$ oder weniger. Durch Brownsche Molekularbewegung koaguliert dann das System praktisch so, als ob es monodispers wäre. Es wäre $\frac{R}{r} = 1$ oder $\lambda = 1$. Das Zusammenwirken der ortho- und perikinetischen Koagulation könnte dann aus der Gleichung Formel 28 abgeleitet werden, indem man $\lambda = 1$ setzt. Es wird hier nicht näher darauf eingegangen.

5. Die Anzahl der kleinen Teilchen ist mittelgroß oder groß und die Anzahl der großen Teilchen sehr klein (etwa 10^8 bis 10^7 oder weniger). Nach H. Müller vermindern sich dann praktisch die Zahlen der kleinen Teilchen durch Brownsche Molekularbewegung, wie wenn die großen Teilchen gar nicht im System wären. Ohne größeren Fehler läßt sich also schreiben:

$$n = \frac{n_0}{1 + W_1 n_0 t} \cdot \qquad (29)$$

Differenziert ergibt sich

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{W_1 n_0^2}{(1 + W_1 n_0 t)^2} = -W_1 n^2.$$

Wenn nur die orthokinetische Koagulation wirken würde, so wäre:

$$\frac{dn}{dt} = -nB.$$

Bei der Zusammenwirkung von peri- und orthokinetischer Koagulation muß

$$\frac{dn}{dt} = -W_1 n^2 - Bn \tag{30}$$

sein. Diese Gleichung 30 vom Bernoullischen Typus gibt, wenn man sie integriert:

$$n = -\frac{1}{e^{+\int B\,dt}\left\{ C + \int (-W_1) e^{-\int B\,dt}\,dt \right\}}. \tag{31}$$

Für den Spezialfall, daß B eine Konstante wäre, nimmt die Formel 31 folgende Form an:

$$n = \frac{n_0 \cdot e^{-B_0 t} B_0}{B_0 + W_1 n_0 (1 - e^{-B_0 t})}. \tag{32}$$

In Wirklichkeit ist aber B nicht eine Konstante, sondern in einer sehr komplizierten Weise eine Funktion der Zeit. Diese Funktion wird in dieser Arbeit nicht formuliert. Wir können auch ohnehin mit Hilfe der einfacheren Annäherungsgleichung eine Übersicht über die Verhältnisse bei der Koagulation kolloiddisperser Systeme erhalten (vgl. S. 89).

Die Berechnung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes wird einfacher, wenn man die Verminderung der Gesamtmenge, statt die Verminderung der Zahl der kleinen Teilchen zu kennen wünscht. Diese Menge wird durch die Brownsche Molekularbewegung praktisch nicht erniedrigt, wenn sich nur sehr wenige große Teilchen im System vorfinden. Die Brownsche Molekularbewegung wirkt derart, daß die kleinen Teilchen zu größeren Aggregaten anwachsen, ihre Gesamtmenge im System bleibt jedoch dieselbe. Die Menge der kleinen Teilchen kann nur durch die orthokinetische Koagulation erniedrigt werden, und zwar durch Anhaften der kleinen Teilchen an die großen. Ist der Hautraum B, so beträgt die Menge der kleinen Teilchen zur Zeit t im System:

$$m = m_0\, e^{-\int B\,dt}. \tag{33}$$

(Vergleiche die Ableitung der Gleichung 16.) Dabei ist m_0 die Menge der kleinen Teilchen im Anfang der Koagulation. Wenn B sich nur sehr wenig ändert, kann es als eine Konstante betrachtet werden, und dann erhalten wir Formeln, die ganz ähnlich den Gleichungen 17 und 18 sind. Gewöhnlich können wir B aber nicht als eine Konstante

betrachten, weil der Radius der kleinen Teilchen fortwährend infolge ihrer gegenseitigen Aggregation wächst, und der Hautraum B ist bei einem konstanten Verhältnis der Radien $\frac{r}{R}$ direkt proportional dem Radius der kleinen Teilchen (vgl. S. 33). Wie sich B mit der Zeit verändert, wird an dieser Stelle nicht untersucht.

Die bisher abgeleiteten Formeln gelten nur für die rasche Koagulation. Sie lassen sich jedoch auch sehr leicht auf die Fälle von langsamer Koagulation übertragen. Dies wird im folgenden Kapitel gezeigt.

b) Langsame Koagulation.

Ableitung der Formeln für die langsame Koagulation aus den für die rasche Koagulation aufgestellten Gleichungen.

Nach M. v. Smoluchowski unterscheidet sich die langsame Koagulation nur dadurch von der raschen, daß dabei nicht alle Teilchenberührungen zur Teilchenvereinigung führen. Wenn die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen ein anderes trifft und daran haftet, bei der raschen Koagulation gleich W ist, so muß sie bei der langsamen Koagulation gleich ξW sein. Dabei ist ξ der Bruchteil der wirksamen Teilchenberührungen, bei welchem die Teilchen aneinander haften bleiben. Der zeitliche Verlauf der langsamen Koagulation läßt sich dann durch folgende Formel wiedergeben:

$$v = \frac{v_0}{1 + W_1 \xi v_0 t} . \qquad (34)$$

Ihrer Form nach ist sie ähnlich der Formel 1, d. h. sie weicht nur in der Konstante ξ davon ab.

ξ ist vom Elektrolytzusatz oder vom elektrokinetischen Potential der Teilchen abhängig und kann zwischen 1 und 0 variieren.

Bei $\xi = 1$ koaguliert das System rasch, und bei $\xi = 0$ koaguliert es gar nicht; es ist stabil.

Ähnlich wie M. v. Smoluchowski können auch wir unsere gesamten Formeln für die rasche orthokinetische Koagulation in Formeln für die langsame orthokinetische Koagulation abändern. Wenn bei der raschen Koagulation die großen Teilchen in einer Sekunde alle kleinen von einem Volumen B mitgerissen haben, so vermögen bei der langsamen Koagulation die großen Teilchen nur einen Bruchteil der das Volumen ξB ausmachenden kleinen Teilchen mitzureißen. Beträgt die Zahl der kleinen Teilchen n auf 1 ccm, so werden bei der raschen Koagulation n B von ihnen mitgerissen und bei der langsamen $n B \xi$. Ohne daß das Endresultat dadurch beeinflußt würde, könnte man sich den

Unterschied zwischen rascher und langsamer Koagulation so vorstellen, daß in 1 Sekunde bei der raschen Koagulation die großen Teilchen die kleinen von einem größeren Volumen B, und bei der langsamen Koagulation von einem kleineren Volumen $B\xi$ mitreißen. Aus den Formeln für die rasche Koagulation bekommen wir dann diejenigen für die langsame Koagulation durch Multiplikation des Hautraumes mit einer Bruchzahl. Es wird z. B. aus der Formel 17

$$n = n_0 e^{-B_0 \xi t}, \tag{34a}$$

aus der Formel 16

$$n = n e^{-\xi \int B dt}, \tag{35}$$

aus der Formel 18

$$n_H = \frac{n_0}{(t_2 - t_1) B_0 \xi} \left[e^{-\xi B_0 t_1} - e^{-\xi B_0 t_2} \right], \tag{36}$$

aus der Formel 32

$$n = \frac{n_0 e^{-B_0 \xi t} \cdot B_0 \xi}{B_0 \xi - \xi W_1 n_0 \left[1 - e^{-\xi B_0 t} \right]}, \tag{37}$$

aus der Formel 26

$$\Sigma n = \Sigma n_0 e^{-x \xi} \tag{38}$$

usw.

B. Experimentelle Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie.

1. Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit großen sedimentierenden Teilchen.

a) Die Prüfung der Theorie mit Quarzsuspensionen.

1. Die Versuchsanordnung.

Die direkte ultramikroskopische Bestimmung der Abnahme der Teilchenzahlen in ziemlich konzentrierten Suspensionen, in denen die orthokinetische Koagulation vorkommen kann, ist nicht möglich. Die großen sedimentierenden Teilchen machen das System für das Licht so undurchlässig, daß nur wenige Lichtstrahlen der Beleuchtungslampe in den Beobachtungsraum des Spaltultramikroskops eindringen können. Diese wenigen Lichtstrahlen vermögen nur die größten Teilchen und nicht die in Frage kommenden kleinen Teilchen sichtbar zu machen. Da die Wirkung der orthokinetischen Koagulation gerade die Zahl der kleineren Teilchen verändert, so ergibt sich, daß die ultramikroskopische Prüfung der Theorie sich nicht durchführen läßt. Demnach müßten wir gravimetrisch arbeiten. Die meisten abgeleiteten Formeln gelten

für Systeme mit zwei Teilchensorten. Ein solches System ließe sich durch Mischen zweier monodisperser Systeme von verschiedenen Dispersitätsgraden herstellen. Es ist jedoch äußerst mühsam, aus den uns zur Verfügung stehenden polydispersen Suspensionen mit Teilchen sehr verschiedener Größen vollkommen monodisperse Systeme mit genau gleichgroßen Teilchen herzustellen. Es würde z. B. die Auswaschung der Teilchen von genau $5\,\mu$ Durchmesser aus einer Quarzsuspension eine mehrtägige Arbeit erfordern, und das Resultat wäre vielleicht einige Milligramm solcher Teilchen; denn sie kommen neben anderen, sehr zahlreichen Fraktionen vor. Jedoch kann die Prüfung der Theorie auch ohne Herstellung vollkommen monodisperser Systeme geschehen. Nach der Annäherungsformel 26 kann man den Koagulationsverlauf mit einem Fehler von nur einigen Prozenten berechnen, und zwar auch dann noch, wenn im System kleine Teilchen mit achtfach variierenden Radien vorhanden sind. Die Radien der großen Teilchen können auch ein wenig variieren.

Für die Durchführung der Versuche ist demnach nur ein polydisperses System nötig, dessen kleine Teilchen Radiengrößen aufweisen, die nicht mehr, oder noch besser, weniger als um das Achtfache variieren. Diesem System wird ein anderes polydisperses System mit größeren Teilchen beigemischt, und die Koagulation dieses gemischten Systems wird untersucht. Die direkte Bestimmung der Verminderung der Gesamtmassen der kleinen Teilchen in denjenigen Teilen des Systems, die noch große Teilchen enthalten, ist nicht möglich. Das ist aber auch nicht nötig; denn man kann auch die Menge der kleinen Teilchen in denjenigen Teilen des Systems bestimmen, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind, und man kann bei der Berechnung die Formel 27 anwenden. Es kann ruhig gewartet werden, bis alle großen Teilchen gesunken sind und auf dem Boden des Versuchsgefäßes einen Niederschlag gebildet haben. Die darüber lagernde Flüssigkeit wird abgesaugt, und die Gesamtmenge der kleinen Teilchen wird darin bestimmt. Die Berechnung vereinfacht sich noch, wenn die geringe Fallgeschwindigkeit der kleinen Teilchen ihre Vernachlässigung erlaubt. Im übrigen ist es vorteilhaft, die Zahl der kleinen Teilchen so klein zu wählen, daß die Wirkung der Brownschen Molekularbewegung während der Koagulation ganz unbedeutend ist, daß also die kleinen Teilchen untereinander nicht oder nur sehr wenig aggregieren. Wenn die kleinen Teilchen allein im System sind, wird ihre Sedimentation durch Zusatz von Koagulatoren nicht verändert, weil sie praktisch nicht gegenseitig aggregieren. Wenn man diesem System von kleinen Teilchen große Teilchen zusetzt und beob-

achtet, daß nach dem erfolgten Niedersinken der großen Teilchen die Menge der kleinen Teilchen in den oberen Lagen der Flüssigkeit viel kleiner als vor dem Zusatz der großen Teilchen geworden ist, muß auf eine orthokinetische Koagulation geschlossen werden.

Die von uns verwendeten Quarzsuspensionen wurden aus einem besonders gereinigten, gewaschenen und geglühten Quarzsandpräparat der Firma Kahlbaum (zur Analyse) durch Suspendieren in reinem Wasser hergestellt. Durch genügend lange fortgesetztes Auswaschen im Atterbergschen Schlämmzylinder wurde die Suspension in verschiedene Fraktionen geteilt, die nur Teilchen von bestimmten Radiengrößen enthielten. Darauf wurden diese Suspensionen mit einer solchen Menge Salzsäure koaguliert, daß eine rasche Koagulation gesichert war (so daß ein größerer Salzsäurezusatz keine Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit bewirkte). Die meisten Versuche wurden in einem Meßzylinder gemacht. Die Suspensionen und der Koagulator (H Cl) wurden schnell und kräftig durchgemischt, und darauf wurde der Meßzylinder stehengelassen. Wenn die großen Teilchen bis zu einem bestimmten Niveau gesunken waren, wurde die gesamte, oberhalb dieser Teilchen befindliche Suspension vorsichtig mit einer besonderen Pipettenanordnung in eine Flasche abgehebert. Damit beim Abhebern keine großen Teilchen aus dem unteren Niveau mitgesaugt würden, war die Pipettenmündung aufwärts gebogen und sehr eng. Es strömte dann nur die oberhalb der Pipettenmündung befindliche Suspension langsam in die Pipette, von der sie gleichzeitig weiter in eine Flasche floß. Beim Abhebern entstand keine praktisch zu berücksichtigende Strömung. Daß praktisch keine größeren Teilchen mitgerissen wurden, konnte in besonderen Versuchen nachgewiesen werden. Die ganze Einrichtung des Abheberns war derart auf einem Stativ befestigt, daß die Pipettenmündung direkt und rasch in die gewünschte Tiefe der Suspension eingesetzt werden konnte und während des Abheberns in dieser Stellung verblieb. Durch Variieren der Dicke der Schichten, aus denen die Suspension mit kleinen Teilchen abgehebert wurde, konnte eine Reihe von Proben erhalten werden, die die Bestimmung der zeitlichen Verminderung der Gesamtmengen der kleinen Teilchen ermöglichten. Von der abgeheberten Suspension wurde nach gründlichem Vermischen ein bestimmtes Volumen (gewöhnlich 50 ccm) in eine Porzellanschale abgemessen, die Flüssigkeit wurde auf dem Sandbad eingedampft und die Schale mit dem Quarzniederschlag geglüht, wobei der Koagulator H Cl verdampfte.

Darauf erfolgte das Wägen des Glührückstandes. Aus dieser gewogenen Substanz konnte die durchschnittliche Gesamtmenge der

Quarzteilchen in der abgeheberten Flüssigkeit berechnet werden. Daß die großen Teilchen wirklich tiefer als bis zur Abheberungsstelle der kleinen Teilchen gesunken wären, wurde durch besondere Versuche mit großen Teilchen in reinem Wasser oder HCl-Lösung kontrolliert.

Wenn dieselben zu einheitlichen Fraktionen separiert worden waren, bildete sich beim Sinken einer solchen Fraktion im Wasser eine scharfe Grenzfläche zwischen den obersten suspendierten großen Teilchen und dem darüber liegenden teilchenfreien Wasser. Aus der Verschiebung dieser Grenzfläche wurde die Fallgeschwindigkeit der kleinsten „großen Teilchen" bestimmt und auf das jeweilige obere Niveau der großen Teilchen geschlossen.

2. Die praktische Durchführung der Berechnungen.

Die Formel 27, die die Zahlen der kleinen Teilchen angibt, ist, wie schon früher dargelegt, auch auf ihre Mengen anwendbar. Ist Σm_H die durchschnittliche Gesamtmenge der kleinen Teilchen zwischen den Abständen H_A und Ht, und ist Σm_0 die durchschnittliche Menge im Anfang, so können wir diese Größen an Stelle von Σn und Σn_0 in die Formel 27 einsetzen. Für den Fall, daß $Ht_1 = H_A$, $Ht_2 = Ht$, $t_1 = o$ ist, geht die Formel 27 dann in die folgende über:

$$\Sigma m_H = \frac{\Sigma m_0}{tx} [1 - e^{-xt}]. \qquad (39)$$

Aus der Versuchsanordnung sind Σm_H, Σm_0 und t bekannt. Die Anpassungskonstante x soll berechnet werden. Man könnte sie durch Probieren finden. Um diese zeitraubende Arbeit zu vermeiden, haben wir folgendes Verfahren benutzt: Setzt man $xt = y$, so kann die Gleichung 39 leicht in die folgende Formel übergeführt werden:

$$\frac{\Sigma m_H}{\Sigma m_0} = \frac{1}{y} [1 - e^{-y}]. \qquad (40)$$

Dividiert man also die beobachtete Menge durch die Anfangsmenge, so erhält man eine Zahl, die eine ganz bestimmte Funktion von y darstellt. Es genügt, die Werte dieser Funktion für verschiedene y-Werte zu berechnen und die Resultate in ihrer Reihenfolge in eine Tabelle einzutragen. Dies ist in Tabelle 11 geschehen. Daraus kann man die y-Werte direkt ablesen oder durch eine lineare Interpolation erhalten.

Diese y-Werte bekommen wir jedoch weit einfacher durch Auftragen der Funktion $\frac{1}{y} [1 - e^{-y}]$ auf Millimeterpapier in einem genügend großen Maßstab. Das Resultat ist eine Kurve mit $\frac{1}{y} [1 - e^{-y}]$ als Ordinate und y als Abszisse. Mit Hilfe einer solchen Kurve kann man y direkt mit einer für unsere Zwecke genügenden Genauigkeit ablesen.

Tabelle 11.

Die Werte der Funktionen $\frac{1}{y}[1-e^{-y}]$; $\left[\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}\right]$; $\frac{1}{2}\left[\frac{1-e^{-2y}}{1-e^{-y}}\right]$; $\frac{y}{(1-e^{-y})}$.

y	$\frac{1}{y}[1-e^{-y}]$	$\frac{(1-e^{-y})}{(1-e^{-2y})}$	$\frac{1}{2}\left[\frac{(1-e^{-2y})}{1-e^{-y}}\right]$	$\frac{y}{1-e^{-y}}$
0	1,0000	0,500	1,000	1,000
0,2	0,9065	0,550	0,909	1,104
0,4	0,8233	0,598	0,836	1,214
0,6	0,7520	0,646	0,775	1,330
0,8	0,6884	0,690	0,724	1,450
1,0	0,6321	0,731	0,684	1,582
1,2	0,5823	0,769	0,650	1,717
1,4	0,5380	0,802	0,623	1,858
1,6	0,4982	0,833	0,600	2,007
1,8	0,4637	0,858	0,583	2,156
2,0	0,4324	0,870	0,567	2,312
2,2	0,4042	0,900	0,555	2,475
2,4	0,3790	0,917	0,545	2,641
2,6	0,3560	0,930	0,537	2,808
2,8	0,3354	0,942	0,530	2,983
3,0	0,3167	0,953	0,524	3,14
3,2	0,2998	0,961	0,520	3,34
3,4	0,2843	0,968	0,516	3,52
3,6	0,2702	0,973	0,513	3,70
3,8	0,2573	0,978	0,510	3,89
4,0	0,2454	0,982	0,508	4,07
4,5	0,2197	0,989	0,505	4,55
5,0	0,1987	0,994	0,503	5,04
5,5	0,1810	0,996	0,502	5,52
6,0	0,1663	0,998	0,501	6,01

3. Versuche mit einem Gemisch zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien in der feineren Fraktion von 0,5 μ bis 2,0 μ und in der gröberen Fraktion von 7 μ bis 10 μ variieren.

Mit Hilfe des Attenbergschen Schlämmzylinders wurde eine Fraktion mit Teilchen von 0,5 bis 2 μ Äquivalentradius aus einer Quarzsuspension ausgewaschen. In der Folge soll jene Fraktion als Suspension [0,5—2] bezeichnet werden.

Zur Bestimmung der Verteilungskurve der Radiengrößen ließen sich die gewöhnlichen Methoden (Schlämmapparat nach G. Wiegner

oder Sven Odén) nicht anwenden; denn sie erfordern bis etwa 1 Liter konzentrierter Suspension zur Durchführung der Analyse, und die zur Verfügung stehende Menge der Suspension [0,5—2] war sehr gering. Die Bestimmung der Radiengrößen wurde deshalb, wie folgt, durchgeführt: Ein Teil der Suspension [0,5—2] wurde in ein gereinigtes Glasrohr von etwa 2 cm innerem Durchmesser gegossen. Das untere Ende dieses Glasrohres war mit einem Gummistopfen so verschlossen, daß die gegen die Flüssigkeit gerichtete Oberfläche des Gummistopfens einen vollständig ebenen und horizontalen Boden des Rohrgefäßes bildete. Mit Hilfe einer Millimeterskala ließ sich die Höhe der sich regelmäßig anhäufenden Sedimentsschicht zu verschiedenen Zeiten messen. Die abgelesenen Zahlen entsprachen einem bestimmten Niederschlagsvolumen, das sich graphisch als Niederschlagsvolumen- oder Sedimentvolumen-Zeitkurve darstellen ließ. Durch Anlegen von Tangenten an diese Kurve kann nach einer von Sven Odén[1]) entwickelten graphischen Methode die Verteilung des Sedimentvolumens auf verschiedene Radiengrößen berechnet werden.

(In der Arbeit von Sven Odén sind die Gewichtsprozente Gegenstand der mathematischen Betrachtungen. Die gleichen Betrachtungen sind auch unverändert bei der Bestimmung der Volumenprozente anwendbar, wenn nur die Versuchsordnung das Volumen des Sedimentes ergibt.) Bei der Berechnung wird die Stokessche Gleichung verwendet, und die Teilchen sind als kugelförmig angenommen. Die aus den Versuchsergebnissen berechneten Teilchenradien sind dann nicht wirkliche, sondern sogenannte Äquivalentradien.

Tabelle 12 (S. 60) gibt die prozentische Verteilung der verschiedenen Radiengrößen der Suspension [0,5—2] wieder.

Bei diesen reinen Quarzteilchen mit wenig verschiedenen Radien muß das Sedimentvolumen wahrscheinlich der Menge dieser Teilchen angenähert proportional sein. Demnach sollten die Zahlen der Tabelle 12 als Annäherungswerte zu gebrauchen sein, wenn man mit der Mengenverteilung der Quarzteilchen zu rechnen hat. Die Hauptmenge der Teilchen der Suspension [0,5—2] hat eine Radiengröße, die zwischen 0,5 μ und 1,5 μ liegt, und die Teilchenradien variieren überhaupt nicht mehr als um das Vierfache. Daraus folgt, daß unter der Bedingung, daß die Teilchen in der gröberen Suspension wenigstens $2\frac{1}{2}$ mal größer sind als 2 μ, die Annäherungsformeln 26 und 27 für diese Suspension brauchbar sind. Die erwähnte Bedingung ist für die Suspension [7—10]

[1]) Sven Odén, Int. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 257 (1915).

Tabelle 12.

Die Verteilung der verschiedenen Radiengrößen im Sedimentvolumen der Suspension mit Teilchen vom Radius 0,5 μ bis 2 μ.

Teilchenradius	Prozente vom Gesamtvolumen des Sediments
über 2 μ	0 Proz.
von 1,75 bis 2,0 μ	4 „
„ 1,5 „ 1,75 μ	6 „
„ 1,25 „ 1,50 μ	8 „
„ 1,00 „ 1,25 μ	22 „
„ 0,75 „ 1,00 μ	34 „
„ 0,50 „ 0,75 μ	26 „
unter 0,5 μ	0 „
	Summe: 100 Proz.

erfüllt. Ihre Verteilung ist in derselben Weise wie für die Suspension [2,0—0,5] bestimmt und in der Tabelle 13 wiedergegeben worden. Aus den Zahlen der Tabelle ersehen wir, daß die Hauptmenge der Teilchen der Suspension [7—10] zwischen den Radiengrößen von 7 bis 10μ liegt.

Zuerst wurden die Koagulationsverhältnisse der Suspension [2—0,5] allein, ohne Mischung mit der Suspension [7—10] untersucht.

Verschiedene Mengen der Suspension [0,5—2] wurden mit H_2O und HCl-Lösung in einem Meßzylinder bis zu einer Höhe von 18 cm aufgefüllt und stehengelassen. Nach einiger Zeit wurde die ganze Suspension zwischen den bestimmten Niveaus abgehebert, und die Menge der Quarzteilchen wurde bestimmt. Man ermittelte also die Menge derjenigen Teilchen, die noch nicht aus den in Frage kommenden Schichten ausgefallen waren. Die drei Tabellen 14 bis 16 geben die Resultate dreier Versuchsreihen wieder, in denen die Menge der Quarzteilchen verschieden war. Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß in einem System mit 1,295 g Quarzteilchen auf 1 Liter von der Größe 2 μ bis 0,5 μ bei unserer Versuchsanordnung während der Koagulation (36 Minuten) eine Sedimentation praktisch kaum nachweisbar ist. Wenn größere Quarzmengen verwendet wurden, bewirkte die Sedimentation schon in 36 Minuten eine sehr deutliche Abnahme der Menge (siehe Tabelle 15 und 16).

Daß im Versuch mit 1,295 g Quarz auf 1 Liter während der Koagulation praktisch keine Sedimentation beobachtet wurde, beruht darauf, daß die Zahl der Teilchen im Anfang dieses Versuches nur etwa $2 \cdot 10^8$

Tabelle 13.

Die Verteilung des Sedimentvolumens auf die verschiedenen Radiengrößen in der Suspension [7 — 10].

Teilchenradius	Prozente vom Gesamtvolumen des Sediments	
über 16 μ	0,0 Proz.	
von 15 bis 16 μ	1,6 „	
„ 14 „ 15 μ	2,4 „	
„ 13 „ 14 μ	0,8 „	
„ 12 „ 13 μ	1,6 „	
„ 11 „ 12 μ	1,6 „	
von 10,5 bis 11 μ	1,6 Proz.	2,4 Proz.
„ 10,0 „ 10,5 μ	0,8 „	
von 9,5 bis 10,0 μ	2,3 Proz.	18,9 Proz.
„ 9,25 „ 9,50 μ	8,7 „	
„ 9,00 „ 9,25 μ	7,9 „	
von 8,75 bis 9,00 μ	0,0 Proz.	23,8 Proz.
„ 8,50 „ 8,75 μ	1,6 „	
„ 8,25 „ 8,50 μ	9,5 „	
„ 8,00 „ 8,25 μ	12,7 „	
von 7,75 bis 8,00 μ	20,6 Proz.	46,9 Proz.
„ 7,50 „ 7,75 μ	16,7 „	
„ 7,25 „ 7,50 μ	8,7 „	
„ 7,00 „ 7,25 μ	0,9 „	
unter 7	0,0 „	
	100,0 Proz.	

auf 1 ccm, also sehr klein war. Deswegen erniedrigte die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung diese Zahl nur sehr langsam. Die Teilchenradien veränderten sich während der Koagulation nur sehr wenig infolge Aggregation. Daraus folgt, daß die von der Teilchengröße abhängigen Sedimentationsverhältnisse des Systems nicht merklich verändert werden können. In den Versuchen mit 2,59 g und 5,18 g Quarz auf 1 Liter waren die Teilchenzahlen schon zwei- und viermal größer, und die Koagulation durch Brownsche Molekularbewegung erniedrigte diese Zahlen rascher. Es bildeten sich größere Aggregate, die derart rasch sedimentierten, daß die Koagulation experimentell nachweisbar wurde. Die Sedimentation war in Übereinstimmung mit dieser Erklärung im Versuch mit 5,18 g Quarz viel deutlicher als in demjenigen mit nur 2,59 g Quarz auf 1 Liter. Dies läßt sich besonders aus den prozentischen

Zahlen erkennen. Nun sollen nur so viele kleine Quarzteilchen (1,295 g auf 1 Liter) genommen werden, daß sie allein infolge der Koagulation nicht sedimentieren, und sie sollen mit größeren sehr schnell sedimentierenden Teilchen gemischt werden.

Tabelle 14.

Rasche Koagulation einer Quarzsuspension mit 1,295 g Quarzteilchen vom Radius 2 bis 0,5 μ auf 1 Liter.

$\Theta = 286^0$, Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

Σm_0 = die Menge der Teilchen am Anfang in der Suspension in Grammen auf 1 Liter oder Milligrammen auf 1 ccm.

Σm_H = die durchschnittliche Menge der Teilchen in Grammen auf 1 Liter oder Milligrammen auf 1 ccm zwischen Niveau Ht_1 und Niveau Ht_2, d. h. die Schicht, aus der die Probe abgehebert wurde.

t = die Zeit vom Beginn der Koagulation bis zur Probenahme in Sekunden.

$\Sigma m_{H\,rel.}$ = Die relative Menge der Teilchen, bezogen auf die Anfangsmenge 100 (also Proz.).

$\Sigma m_0 = 1{,}295 \pm 0{,}015$. $H_A = 18$ cm.

t	$H_A - Ht$	Σm_H	$\Sigma m_{H\,rel.}$
0	—	$1{,}295 \pm 0{,}015$	$100{,}0 \pm 1{,}2$
720	18 — 13,5	$1{,}223 \pm 0{,}03$	$94{,}8 \pm 2{,}13$
1440	18 — 9,0	$1{,}222 \pm 0{,}04$	$94{,}8 \pm 3{,}1$
2160	18 — 4.5	$1{,}20 \pm 0{,}04$	$93{,}0 \pm 3{,}1$

Tabelle 15.

Rasche Koagulation einer Quarzsuspension mit 2,59 g Quarzteilchen von Radius 0,5 bis 2,0 μ auf 1 Liter.

$\Theta = 286^0$ $H_A = 18$ cm $\Sigma m_0 = 2{,}59$ g.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 normal.

t	$H_A - Ht$	Σm_H	$\Sigma m_{H\,rel.}$
0	—	$2{,}59 \pm 0{,}03$	$100{,}0 \pm 1{,}2$
720	18 — 13,5	$2{,}24 \pm 0{,}12$	$86{,}5 \pm 4{,}6$
1440	18 — 9,0	$1{,}75 \pm 0{,}08$	$67{,}6 \pm 3{,}1$
2160	18 — 4,5	$1{,}48 \pm 0{,}07$	$57{,}2 \pm 2{,}7$

Tabelle 16.

Rasche Koagulation einer Quarzsuspension mit 5,18 g Quarzteilchen von Radius 0,5 bis 2,0 μ auf 1 Liter.

$\Theta = 286^0$ $H_A = 18$ cm $\Sigma m_0 = 5{,}18$ g.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 normal.

t	$H_A - Ht$	Σm_H	$\Sigma m_{H\,rel.}$
0	—	$5{,}18 \pm 0{,}06$	$100{,}0 \pm 1{,}2$
720	18,0 — 13,5	$3{,}23 \pm 0{,}11$	$62{,}3 \pm 2{,}1$
1440	18,0 — 9,0	$2{,}30 \pm 0{,}13$	$44{,}4 \pm 2{,}5$
2160	18,0 — 4,5	$1{,}77 \pm 0{,}09$	$34{,}2 \pm 1{,}8$

Kann nun beobachtet werden, daß nach dem Herunterfallen der großen Teilchen die gesamte Menge kleiner Teilchen in der darüber gelagerten Flüssigkeit abgenommen hat, so liegt eine orthokinetische Koagulation vor. Die großen Teilchen haben die kleineren mit sich heruntergerissen. Die Zahlen der folgenden Tabellen geben die Resultate der Versuche mit den Suspensionen [2—0,5] und [7—10]. In den Einzelheiten war die Durchführung dieser Versuche dieselbe, wie in den drei vorangegangenen Versuchen mit Suspension [2,0—0,5] allein. Die Zahlen der Tabelle 17 geben die Resultate einer Versuchsreihe, in der die Menge der Teilchen von Suspension [7—10] 7,35 g auf 1 Liter betrug. Aus diesen Resultaten ersieht man, daß die „Anpassungskonstante" x, die die Größe des Hautraumes angibt, in der Tat in diesem Versuch angenähert konstant ist. Die Variation ihrer Größe ist so gering, daß sie von Versuchsfehlern herrühren kann.

Besonders auffallend ist, daß die berechneten Werte ($\Sigma m_{H\,ber.}$) vollkommen mit den beobachteten übereinstimmen.

Die Berechnungen sind unter der Annahme gemacht, daß x wirklich eine Konstante ist und dem Mittelwert aller Beobachtungen gleichkommt. Die Zahlen der Tabelle 17 zeigen, daß mit Hilfe der theoretisch abgeleiteten Formeln der Koagulationsverlauf berechnet werden kann. Die mit (2) bezeichneten Zahlen der Tabelle 17 sind aus den Differenzen der anderen Zahlen berechnet worden.

Zur Erklärung und Berechtigung dieses Vorgehens weisen wir auf folgende Tatsachen hin: Die Teilchen in der Suspension [0,5—2] waren so klein, daß ihre Fallgeschwindigkeit bei den Berechnungen vernachlässigt werden darf. Die großen Teilchen [Suspension 7—10] attrahieren um so mehr von diesen kleinen Teilchen, je längere Zeit sie koagulierend wirken. Aus dem obersten Niveau des koagulierenden Systems werden nur wenige kleine Teilchen attrahiert, weil die großen Teilchen

Tabelle 17.

Koagulation eines Gemisches, das aus einer Suspension von 1,295g Quarzteilchen mit Teilchenradien von 0,5 bis 2 μ auf 1 Liter und einer solchen von 7,35 g Quarzteilchen mit Teilchenradien von 7 bis 16 μ auf 1 Liter besteht.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

$\Theta = 286^0$ $\eta = 0{,}012$ $\Sigma m_0 = 1{,}295$ g $H_A = 18$ cm

$\Sigma M_0 = 7{,}35$ = Menge der großen Teilchen in Gramm auf 1 Liter,

$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = \frac{1{,}295}{7{,}35} = 0{,}176$,

t = die Zeit, in der die kleinsten von den großen Teilchen vom Niveau Ht_1 bis Ht_2 gesunken sind.

t	$Ht_1 - Ht_2$	$\Sigma m_{H\ beob.}$	$\Sigma m_{H\ ber.}$	y	x
0	—	1,295±0,015	1,295	—	—
330	18,0 — 13,5	1,04 ±0,03	1,01	0,45	0,00136
660	18,0 — 9,0	0,82 ±0,01	0,81	1,01	0,00153
990	18,0 — 4,5	0,64 ±0,02	0,66	1,62	0,00164
330	18,0 — 13,5	1,04 ±0,03	1,01	0,45	0,00136
330	13,5 — 9,0	0,60 ±0,03(2)	0,60	0,53	0,00160
330	9,0 — 4,5	0,28 ±0,04(2)	0,34	0,62	0,00188
				Im Mittel:	0,00156

schnell aus diesem Niveau fallen. Hingegen werden von den untersten Schichten sehr viele kleine Teilchen attrahiert, weil es lange dauert, bis alle großen Teilchen auch aus diesen Schichten heruntergefallen sind. In einem System, aus welchem die großen Teilchen heruntergefallen sind und in dem keine Mischung der verschiedenen Schichten stattfindet, würde sich nach der Theorie die Menge der kleinen Teilchen kontinuierlich von oben nach unten vermindern. Wird also eine Flüssigkeitsprobe aus den obersten Schichten des Systems entnommen, so müßte sie mehr kleine Teilchen enthalten, als eine von den unteren Teilen des Systems entnommene Probe. Wie erwähnt, trifft dies aber nur zu, wenn keine Mischung der verschiedenen Schichten stattfinden würde. Bei der Durchführung der Versuche ergab sich jedoch, daß sich die verschiedenen Schichten sehr rasch miteinander mischten. Die Ursachen dafür werden im Kapitel „Über die Bildung von Schichten" näher erklärt. Wir können aber auch bei der Mischung der verschiedenen Schichten die ursprüngliche Menge der kleinen Teilchen in diesen Schichten vor der Mischung ermitteln. Die gewonnenen Zahlen können dann zur Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie gebraucht werden. Folgendes Beispiel wird dies verständlich machen:

Nach der Tabelle 17 beträgt durchschnittlich in allen Schichten zwischen 18 cm und 13,5 cm die Menge der kleinen Teilchen 1,04 und in den Schichten zwischen 18 cm und 9 cm 0,82. Ist das ganze Volumen des Systems zwischen 18 cm und 13,5 cm gleich V, so beträgt die gesamte Menge der kleinen Teilchen in den Schichten von 18 cm bis 13,5 cm $1{,}04 \cdot V$. Das Volumen des Systems zwischen 18 cm und 9,0 cm Höhe ist zweimal größer als dasjenige des Systems zwischen 18 cm und 13,5 cm, also 2 V.

Die gesamte Menge der kleinen Teilchen zwischen 18 und 9 cm muß dann $2\,V \cdot 0{,}82$ betragen. Wenn nun keine Mischung zwischen den Schichten 18—13,5 und 13,5—9 stattfindet, muß die gesamte Menge der kleinen Teilchen in den Schichten 13,5—9 gleich $2\,V \cdot 0{,}82 - 1{,}04\,V$ und die durchschnittliche Menge $\frac{2\,V \cdot 0{,}82 - 1.04\,V}{V} = 0{,}60$ sein (siehe Tabelle 17). Diese Zahl bezeichnet die Menge der kleinen Teilchen, die infolge der orthokinetischen Koagulation in den Schichten 13,5—9 zurückgeblieben ist, nicht aber die Mengen, die infolge Vermischung der verschiedenen Schichten dahin gekommen sind. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich, stimmt diese aus der Differenz erhaltene Zahl sehr gut mit der theoretisch berechneten überein. Über die Vermischung der verschiedenen Schichten vgl. S. 97 und folgende. Aus der Vermischung folgt, daß in den obersten Schichten manchmal nicht so viele Teilchen sind, als man berechnet. Dies ist jedoch nicht in Widerspruch mit der Theorie, weil in allen oberhalb der großen Teilchen sich befindenden Schichten die durchschnittliche Menge der kleinen Teilchen der theoretisch berechneten entspricht.

Wenn unsere Theorie richtig ist, muß die Konstante **x** doppelt so groß sein, wenn die Menge der großen Teilchen doppelt so groß ist. Dann verdoppelt sich auch die Zahl der großen Teilchen, und diese müssen in einer Sekunde die kleinen Teilchen aus einem zweimal größeren Raum mit sich herunterreißen. Die Resultate der folgenden Tabelle 18 erläutern diese Verhältnisse. In der Tat ist die Konstante x (in Tabelle 18) innerhalb der Fehlergrenzen doppelt so groß, wenn die Menge der großen Teilchen doppelt so groß ist. Dies beweist die Richtigkeit der Theorie. In diesem Versuch stimmt auch die Berechnung sehr gut mit der Beobachtung überein. Alle kleinen Abweichungen von der Berechnung kann man als Versuchsfehler betrachten. Man kann aber die Prüfung der Theorie noch weiterführen, indem man mit einer vierfachen Menge großer Teilchen experimentiert. Die Konstante x muß dann viermal so groß werden. Die Tabelle 19 zeigt die Resultate einer solchen Versuchsreihe. Sie entsprechen der Theorie. Die Konstante x fordert

einen Hautraum, der (innerhalb der Fehlergrenzen) viermal so groß ist als in der Tabelle 17.

Es wurde noch eine Versuchsreihe mit der achtfachen Menge von großen Teilchen durchgeführt, deren Resultate in Tabelle 20 wiedergegeben sind.

Tabelle 18.

Koagulation eines Gemisches, das aus einer Suspension mit 1,295 g Quarzteilchen von Teilchenradius 0,5 bis 2,0 μ auf 1 Liter und einer solchen mit 14,7 g Quarzteilchen von Teilchenradius 7 bis 16 μ auf 1 Liter hergestellt wurde.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

$\Theta = 286{,}2^0$ $\quad \eta = 0{,}012$ $\quad \Sigma m_0 = 1{,}295$ g $\quad \Sigma M_0 = 14{,}7$ g

$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = 0{,}088$ $\quad H_A = 18$ cm

t	$Ht_1 - Ht_2$	$\Sigma m_{H\,beob.}$	$\Sigma m_{H\,ber.}$	y	x
0	—	1,295 ± 0,015	1,295	—	—
330	18,0 — 13,5	0,76 ± 0,02	0,77	1,17	0,00355
660	18,0 — 9,0	0,50 ± 0,01	0,51	2,33	0,00353
990	18,0 — 4,5	0,37 ± 0,01	0,37	3,39	0,00342
330	18,0 — 13,5	0,76 ± 0,01	0,77	1,17	0,00355
330	13,5 — 9,0	0,24 ± 0,015	0,24	1,17	0,00355
330	9,0 — 4,5	0,10 ± 0,015	0,06	1,05	0,00318
				Im Mittel:	0,00346

Tabelle 19.

Koagulation eines Gemisches, das aus einer Suspension mit 1,295 g Quarzteilchen von Teilchenradius 0,5 bis 2 μ auf 1 Liter und einer solchen mit 29,4 g Quarzteilchen von Teilchenradius 7 bis 16 μ hergestellt wurde.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

$\Theta = 286{,}2^0$ $\quad \eta = 0{,}012$ $\quad \Sigma m_0 = 1{,}295$ g $\quad \Sigma M_0 = 29{,}4$ g

$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = 0{,}044$ $\quad H_A = 18$ cm

t	$Ht_1 - Ht_2$	$\Sigma m_{H\,beob.}$	$\Sigma m_{H\,ber.}$	y	x
0	—	1,295 ± 0,015	1,295	—	—
132	18,0 — 16,2	0,90 ± 0,02	0,895	0,77	0,00583
264	18,0 — 14,4	0,63 ± 0,02	0,65	1,66	0,00629
330	18,0 — 13,5	0,58 ± 0,01	0,57	1,90	0,00576
396	18,0 — 12,6	0,48 ± 0,01	0,50	2,42	0,00612
726	18,0 — 8,1	0,30 ± 0,01	0,29	4,21	0,00580
				Im Mittel:	0,00596

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte dieser Tabelle 19 ist sehr gut.

Tabelle 20 gibt die Resultate einer Versuchsreihe, in welcher eine achtfache Menge von großen Teilchen vorhanden war. Auch in diesem Versuch ist die Übereinstimmung mit der Theorie gut.

Tabelle 20.

Koagulation eines Gemisches, das aus einer Suspension mit 1,295 g Quarzteilchen von Teilchenradius 0,5 bis 2,0 μ auf 1 Liter und einer solchen mit 58,8 g Quarzteilchen von Teilchenradius 7 bis 16 μ auf 1 Liter hergestellt wurde.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

$\Theta = 286{,}2^0 \quad \eta = 0{,}012 \quad \Sigma m_0 = 1{,}295$ g $\quad \Sigma M_0 = 58{,}8$ g

$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = 0{,}022 \quad H_A = 18$ cm

t	$Ht_1 - Ht_2$	$\Sigma m_{H\ beob.}$	$\Sigma m_{H\ ber.}$	y	x
0	—	$1{,}295 \pm 0{,}015$	1,295	—	—
330	18,0 — 13,5	$0{,}29 \pm 0{,}02$	0,315	4,43	0,0134
660	18,0 — 9,0	$0{,}16 \pm 0{,}02$	0,16	8,10	0,0123
990	18,0 — 4,5	$0{,}12 \pm 0{,}01$	0,11	10,80	0,0109
				Im Mittel:	0,0122

Innerhalb der Versuchsfehler ist die Konstante x achtmal größer als in der Versuchsreihe mit der achtmal geringeren Menge von großen Teilchen. Eine Versuchsreihe mit einer noch größeren Menge großer Teilchen wurde nicht durchgeführt, weil in diesem Falle die genaue Bestimmung der Menge der kleinen Teilchen, die sehr klein sein müßte, nicht mehr möglich wäre. Um eine Übersicht des Einflusses der Menge der großen Teilchen auf die Größe der Konstante x zu bekommen, sind die Werte der Tabellen 17 bis 20 in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

Die Menge der großen Teilchen mit Radien von 7 bis 16 μ		Mittelwerte der Konstante x als Maß des durchschnittlichen Hautraumes	
Menge in g auf 1 Liter	Verhältniszahl	x	Verhältniszahl
7,35	1,0	0,00136	1,02
14,70	2,0	0,00346	2,27
29,4	4,0	0,00596	3,90
58,8	8,0	0,0122	8,00

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Verhältnisse der Mengen der großen Teilchen in allen vier Versuchen innerhalb der Versuchsfehler dieselben sind wie die Verhältnisse der x-Werte. Die Theorie wird demnach bestätigt. Es wurden im folgenden noch einige Versuche mit anderen Suspensionen durchgeführt.

4. Versuche mit einem Gemisch zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien bei der feineren Fraktion von 0,5 bis 2 μ und bei der gröberen Fraktion von 8 bis 24 μ variierten.

Wie in den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Versuchen, wurde auch für diese Experimente die Suspension (0,5—2) verwendet, sie wurde aber mit einer Suspension (8—24) gemischt. Die in dieser Suspension vorkommenden Teilchengrößen sind in der folgenden Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.

Die Verteilung des Sedimentvolumens auf verschiedene Radiengrößen in der Suspension 8 bis 24.

Teilchenradius	Prozentsatz vom Gesamtvolumen des Sedimentes
über 24 μ	0 Proz.
von 22 bis 24 μ	1 „
„ 20 „ 22 μ	2 „
„ 18 „ 20 μ	4 „
„ 16 „ 18 μ	10 „
„ 14 „ 16 μ	13 „
„ 12 „ 14 μ	18 „
„ 10 „ 12 μ	25 „
„ 8 „ 10 μ	27 „
unter 8 μ	0 „
	100 Proz.

Vorerst wurde der Einfluß der Veränderung der Fallhöhe auf die Koagulation untersucht. In unseren früheren Versuchen (siehe voriges Kapitel, Tabellen 17—20) war die Höhe der Flüssigkeitsschicht nur $H_A = 18$ cm. Es ist aber von Interesse zu erfahren, ob die Theorie auch für viel größere Fallhöhen gültig bleibt. Deswegen wurde sie für Höhen von 10 bis 80 cm nachgeprüft.

Ein 1 m langes Glasrohr von etwa 2 cm Durchmesser wurde bis zu einer Höhe von 15 cm mit dem Koagulationsgemisch gefüllt. Nach dem

Absetzen der großen Teilchen wurde die obenstehende Flüssigkeit vom Niveau 15 cm auf 5 cm abgehebert und die Menge der darin vorkommenden kleinen Quarzteilchen bestimmt. Dasselbe wurde wiederholt bei Auffüllung auf 25 cm Höhe und Abhebern auf 5 cm Höhe hinunter. Ebenso wurde der Einfluß der Höhen 40 und 80 cm untersucht.

Die folgende Tabelle 22 zeigt die Versuchsresultate:

Tabelle 22.

Die orthokinetische Koagulation bei variierender Höhe der Flüssigkeitsschichten.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.

$\Theta = 286{,}2^0$ $\eta = 0{,}012$ $\Sigma m_0 = 1{,}295$ g $\Sigma M_0 = 26{,}62$ g $\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = 0{,}0487$

t	H_A cm	$Ht_1 - Ht_2$	$\Sigma m_{H\ beob.}$	$\Sigma m_{H\ ber.}$	y	x
—		—	$1{,}295 \pm 0{,}015$	1,295	1,21	0,00212
570	15	15 — 5	$0{,}75 \pm 0{,}03$	0,768	2,46	0,00216
1140	25	25 — 5	$0{,}48 \pm 0{,}04$	0,506	4,57	0,00200
2280	45	45 — 5	$0{,}28 \pm 0{,}01$	0,279	8,10	0,00178
4560	85	85 — 5	$0{,}16 \pm 0{,}02$	0,141	Im Mittel	0,002015
570	85[1])	85 — 75	$0{,}75 \pm 0{,}03$	0,768		
570	85[1])	75 — 65	$0{,}21 \pm 0{,}05$	0,244		
1140	85[1])	65 — 45	$0{,}08 \pm 0{,}04$	0,052		
2280	85[1])	45 — 5	$0{,}04 \pm 0{,}02$	0,003		

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen wieder sehr deutlich, daß x innerhalb der Versuchsfehler in Übereinstimmung mit der Theorie eine Konstante ist. Die Berechnung mit dieser Konstante stimmt sehr gut mit der Beobachtung überein. Die Menge der kleinen Teilchen, die nach dem Herunterfallen der großen Teilchen in der Flüssigkeit zurückgeblieben ist, verändert sich beim Variieren der Fallhöhe genau so, wie die Theorie es fordert.

Zur weiteren Prüfung der Theorie kam eine andere Versuchsreihe zur Durchführung, bei der die Fallhöhe konstant blieb, aber die Menge der großen Teilchen variierte. In Tabelle 23 sind die Versuchsresultate zusammengestellt.

[1]) Diese Zahlen sind aus den Differenzen der anderen Zahlen berechnet worden.

Tabelle 23.

Die Beeinflussung der orthokinetischen Koagulation durch die Menge der großen Teilchen bei konstanter Flüssigkeitsschicht.

Koagulator HCl, Konzentration im Koagulationsgemisch 0,5 n.
$\Theta = 286{,}2^0$ $\eta = 0{,}012$ $\Sigma m_0 = 1{,}295$ g ΣM_0 variierte.
Fallhöhe in allen Versuchen 10 cm. Das Abhebern der Flüssigkeit vom Niveau 10 cm auf 3 cm erfolgte 400 Sekunden nach Koagulationsbeginn.
$t = 400$ Sek. $H_A - Ht = (10 - 3)$ cm $t_1 = 0$ $t_2 = 400$

ΣM_0 g auf 1 Liter	ΣM_0 Verhältniszahl	$\Sigma m_{H\ beob.}$	$\Sigma m_{H\ ber.}$	y	x	
					Zahl	Verhältniszahl
0	0	$1{,}295 \pm 0{,}015$	1,295	—	—	—
13,31	1	$1{,}01 \pm 0{,}03$	1,02	0,515	0,00129	1,00
26,62	2	$0{,}75 \pm 0{,}04$	0,83	1,21	0,00302	2,34
53,24	4	$0{,}51 \pm 0{,}03$	0,57	2,27	0,00568	4,40
106,48	8	$0{,}35 \pm 0{,}02$	0,33	3,63	0,00908	7,02
212,96	16	$0{,}18 \pm 0{,}02$	0,17	7,34	0,01835	14,22

x ist durchschnittlich für eine Menge von 26,62 g gleich 0,00241.

Nach der Tabelle 23 sind die Verhältniszahlen der Mengen der großen Teilchen in Übereinstimmung mit der Theorie angenähert innerhalb der Fehlergrenzen dieselben wie die der Anpassungskonstante „x".

In Versuchen mit großen Quarzteilchen in Mengen von 106 und 213 g auf 1 Liter sind die „x"-Werte verhältnismäßig etwas kleiner wie in Versuchen mit geringeren Mengen von großen Teilchen. (Die erwähnten Verhältniszahlen sind 7,02 und 14,22 statt etwa 8 und 16.) Diese kleinen Unterschiede in den Proportionalitätszahlen könnten als Versuchsfehler betrachtet werden. Möglicherweise könnten sie auch darauf hindeuten, daß sich die Quarzteilchen in so großen Mengen schon gegenseitig beeinflussen (vgl. S. 33).

Diese Zahlen zeigen, daß sich die Quarzteilchen bei orthokinetischen Koagulationswirkungen erst in sehr großen Konzentrationen gegenseitig beeinflussen. Es ist sichergestellt, daß jedes einzelne Quarzteilchen ganz unabhängig von allen anderen wirkt, d. h. wie wenn es allein im System fallen würde, solange ihre Menge weniger als 200 g auf 1 Liter beträgt.

Aus einigen Berechnungen, die hier nicht wiedergegeben werden, ergab sich, daß sehr große Quarzteilchen gar nicht mehr orthokinetisch

koagulierend wirken. Es wurden deswegen einige Versuche zur Erklärung dieser Beziehungen durchgeführt.

5. Versuche zur Bestimmung der Größe der Quarzteilchen, die nicht orthokinetisch koagulierend wirken.

Die ersten Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

Aus Quarzsand (gewaschen und geglüht „zur Analyse") wurde mit Hilfe des Atterbergschen Schlämmzylinders eine Fraktion ausgewaschen, die nur Teilchen von 20 bis 35 μ Äquivalentradius enthielt. Diese Fraktion wurde mit einer anderen Fraktion gemischt, worin sich ziemlich einheitliche Teilchen vom durchschnittlichen Radius 1,2 μ befanden. Das Gemisch wurde darauf mit einer Menge Salzsäure koaguliert, die einen raschen Verlauf der Koagulation sicherte (0,5 n Lösung im Koagulationsgemisch). Das Versuchsgefäß (Meßzylinder) war mit einem Stopfen verschlossen. Nach dem Heruntersinken der großen Teilchen wurde das Versuchsgefäß umgekehrt und so in vertikaler Stellung aufgestellt, daß die auf den Boden des Gefäßes gesunkenen großen Teilchen nach oben kamen und wieder heruntersinken konnten. Durch beliebig häufiges Wenden wurde die Wirkungsdauer der orthokinetischen Koagulation der großen Teilchen verlängert. Am Ende des Versuches, d. h. wenn die großen Teilchen (20 bis 35 μ) heruntergefallen waren, erfolgte das Abhebern der Flüssigkeit und die Bestimmung ihres Gehaltes an Teilchen (1,2 μ). Die Menge der Teilchen war so klein, daß sie bei dieser Versuchsanordnung ohne die Anwesenheit großer Teilchen, d. h. allein, gar nicht sedimentierten (vgl. die Begründung auf S. 61). Folgende Zusammenstellung gibt die Versuchsresultate:

Menge der kleinen Teilchen vom Radius 1,2 μ im System im Anfang des Versuches = 0,45 g auf 1 Liter.

Wirkungsdauer der orthokinetischen Koagulation	Große Teilchen im System: 80,3 g auf 1 Liter	Große Teilchen im System: 160,6 g auf 1 Liter
	Kleine Teilchen im System	
0	$0{,}45 \pm 0{,}01$	$0{,}45 \pm 0{,}01$
600 Sek.	$0{,}46 \pm 0{,}02$	$0{,}44 \pm 0{,}02$
1200 „	$0{,}44 \pm 0{,}02$	$0{,}45 \pm 0{,}02$
1800 „	$0{,}45 \pm 0{,}02$	$0{,}46 \pm 0{,}02$

Diese Zahlen zeigen, daß keine kleinen Teilchen durch die Teilchen (20 bis 35 μ) mitgerissen wurden. Dies ist um so auffallender, wenn wir uns daran erinnern, daß die Menge der großen Teilchen sehr groß (160,6 g auf 1 Liter) und die Wirkungsdauer lang war (30 Minuten).

Um die Darstellung bequemer zu machen, werden im folgenden diejenigen Radiengrößen, die eben nicht mehr orthokinetisch koagulierend wirken, kritische Radien genannt und mit R_k bezeichnet. Daß die Teilchenradien von 20 bis 35 μ schon größer als die kritischen Radien sind, geht auch aus dem Resultate folgender Versuche hervor:

Bei diesen Experimenten hatten die kleinen Teilchen einen Radius von 6 bis 8 μ. Zur Bestimmung ihrer Menge im System nach dem Versuch wurde die Probe mit einer Pipette aus tieferen Schichten entnommen, d. h. aus solchen, aus denen die kleinen Teilchen noch nicht sedimentiert waren. Aus der obersten Schicht des Systems konnten keine Proben entnommen werden, weil die Teilchen mit Radius (6 bis 8 μ) schon sehr rasch beim Stehen des Systems wegsedimentierten. Die Resultate sind in folgender Zusammenstellung gegeben:

	Menge der Teilchen mit 6 bis 8 μ Radius im Anfang = 12,84 g auf 1 Liter Menge der Teilchen mit 20 bis 35 μ Radius im Anfang = 80,3 g auf 1 Liter			
Wirkungsdauer der orthokinetischen Koagulation in Sekunden	0	600	1200	1800
Kleine Teilchen im System Gramme auf 1 Liter	12,84	12,88	12,96	12,86

Wie ersichtlich, haben die Teilchen mit Radius 20 bis 35 μ keine Teilchen mit Radius 6 bis 8 μ mit sich heruntergerissen.

Folgende Versuche wurden mit großen Teilchen von 17 bis 20 μ Radius durchgeführt. Die nachstehende Zusammenstellung gibt die Resultate der Versuche mit Teilchen vom Radius 1,2 μ und solchen mit 17 bis 20 μ Radius:

ΣM = Menge der großen Teilchen (17 bis 20 μ) auf 1 Liter.
Σm = „ „ kleinen „ (1,2 μ) „ 1 „
t = Wirkungsdauer der Koagulation in Sekunden.

t	$\Sigma M = 20{,}0$ g	$\Sigma M = 41{,}25$ g
	Σm g	Σm g
0	$0{,}45 \pm 0{,}01$	$0{,}45 \pm 0{,}01$
300	0,46	0,44
600	0,44	0,43
900	0,50	0,37

Diese Zahlen zeigen, daß die Teilchen mit Radien von 17 bis 20 μ die kleinen Teilchen eben zu attrahieren beginnen. Nach 15 Minuten

hat die Anzahl der kleinen Teilchen schon etwas abgenommen. Demnach scheint der kritische Radius R_k für Quarzteilchen etwa bei 17 bis 20 μ zu liegen. Dies wird noch deutlicher beim Vergleich der Resultate in folgender Zusammenstellung:

Versuche mit Teilchen von 17 bis 20 μ und von 6 bis 8 μ Radius.

t	$\Sigma M = 26{,}6$ g Σm g	$\Sigma M = 41{,}25$ g Σm g
0	12,84	12,84
300	12,04	11,80
600	11,96	8,20

Daraus ersehen wir, daß die Teilchen mit Radius von 17 bis 20 μ schon in einer Zeit von 10 Minuten die Teilchen mit 6 bis 8 μ Radius ausgesprochen attrahierten. Von diesen größeren Teilchen (6 bis 8 μ) sind sogar verhältnismäßig mehr attrahiert worden als von den kleineren Teilchen in der vorigen Zusammenstellung. Weitere Versuche dieser Art wurden nicht durchgeführt, sondern es wurde eine andere Methode angewendet.

Der G. Wiegnersche[1]) Schlämmapparat gestattet, von polydispersen Systemen mit Teilchen von 2 mm bis 2 μ Durchmesser die kontinuierliche Verteilungskurve aufzunehmen, und zwar derart, daß der Anteil jeder beliebigen Fraktion zwischen zwei Radiengrößen angegeben werden kann.

Bestimmt man mit diesem Apparat die Verteilungskurve einer Quarzsuspension in reinem Wasser, also wenn keine Koagulation eintreten kann, und darauf in Elektrolytlösungen, wo das System „rasch" koaguliert, so können die erhaltenen Verteilungskurven zur Schätzung der kritischen Radiengrößen verwendet werden. Falls die Teilchen mit einem Radius, der größer als R_k ist, keine kleineren Teilchen attrahieren, muß ihre prozentuale Menge im System vor und nach der Koagulation dieselbe sein. Da diese Teilchen nicht koagulieren und ihnen keine Teilchen einer anderen Kategorie anhaften, kann sich ihre Menge nicht ändern. Die Teilchensorten mit einem Radius kleiner als R_k sind während der Koagulation zum Teil aus dem System verschwunden, weil sie durch die größeren Teilchen mit dem Radius R_k attrahiert werden. Das Verschwinden jener Teilchen mit dem Radius R_k aus dem System geschieht um so rascher, je länger die Teilchen mit dem Radius R_k gewirkt haben. Ihre Wirkungsdauer ist um so

[1]) Vgl. Koll.-Zeitschr. **31**, 271 (1922); **38**, 115 (1926).

größer, je höher die Schichten sind, aus denen sie herausfallen, oder je öfter man die Schlämmung mit demselben System wiederholt. Das System kann nicht weiter koagulieren, sobald alle Teilchen mit einem kleineren Radius als R_k attrahiert worden sind. Die wiederholte Aufschlämmung eines solchen Systems ergibt stets gleiche Verteilungskurven der Radiengrößen. Beim Vergleich der Verteilungskurven in reinem Wasser vor der Koagulation und in Elektrolytlösungen nach der Koagulation ergibt sich also, daß der Prozentsatz der Teilchen mit einem Radius kleiner als R_k nach beiden Kurven derselbe ist. Die Menge der Teilchen mit einem Radius R_k ist nach der Koagulation viel größer als vorher, weil die Teilchen mit kleinerem Radius als R_k an den vorerwähnten haften geblieben und so aus dem System verschwunden sind.

Tabelle 24.

Die Verteilung einer Quarzsuspension im Wasser vor der Koagulation und in etwa n/1 $CaCl_2$-Lösung nach der Koagulation.

Teilchenradius	Prozentuale Anteile der verschiedenen Radiengrößen			
	bestimmt in einer Suspension mit 50 g Quarz auf 1 Liter		bestimmt in einer Suspension mit 100 g Quarz auf 1 Liter	
μ	im Wasser	in der $CaCl_2$-Lösung	im Wasser	in der $CaCl_2$-Lösung
über 75	7,1	7,1	7,1	7,1
75 — 50	16,7	16,7	16,7	16,7
40 — 50	7,1	7,1	7,1	7,1
30 — 40	4,8	4,8	4,8	4,8
20 — 30	14,3	14,3	14,3	14,3
15 — 20	11,9	11,9	11,9	11,9
10 — 15	11,9	13,1	11,9	13,3
5 — 10	14,3	22,6	14,3	22,9
unter 5	11,9	2,4	11,9	1,9
	100,0	100,0	100,0	100,0

In der Tabelle 24 ist die Verteilung einer Quarzsuspension im Wasser und in etwa normaler $CaCl_2$-Lösung dargestellt. Im Wasser koagulierte diese Suspension gar nicht. Das elektrokinetische Grenzflächenpotential zwischen Wasser und Quarzteilchen betrug $71 \pm 2{,}2$ Millivolt.[1]) Es ist viel höher als das sogenannte kritische Potential, bei

[1]) Wurde mit Hilfe einer von P. Tuorila ausgearbeiteten ultramikroskopischen Methode bestimmt. Sie wird später in anderem Zusammenhang publiziert.

welchem die Teilchen erst aneinander zu haften beginnen. Das kritische Potential beträgt für viele Systeme etwa 25 bis 40 Millivolt.[1]) In $CaCl_2$-Lösung koagulierte das System „rasch". Die gegebenen Zahlen sind nach der Koagulation bestimmt worden. Bei wiederholter Aufschlämmung und erneuertem Elektrolytzusatz konnte keine Änderung in der Verteilung dieser koagulierten Suspension beobachtet werden. Dies bedeutet, daß die Koagulation schon sicher ihren Grenzwert erreicht hatte, und daß also die Teilchen nicht mehr zu größeren Aggregaten anwachsen konnten.

Aus den Zahlen der Tabelle 24 ist deutlich ersichtlich, daß sich die Teilchen mit einem Radius größer als 15 μ gar nicht an der Koagulation beteiligen. Ihr Prozentsatz vor und nach der Koagulation im System ist derselbe. Die Versuche mit einer Suspension von höherer Konzentration (100 g) ergaben die vollkommen gleichen Verteilungskurven für diese Teilchen, und zwar ohne die geringste Abweichung von den Versuchen mit einer verdünnten Suspension (50 g auf 1 Liter). Die Fallkurven wurden photographisch registriert.[2]) Nach der Koagulation war die Menge der Teilchen mit Radius von 10 bis 15 μ größer geworden. Durch die Teilchen dieser Größe sind also schon einige der kleineren Teilchen attrahiert worden. Zahlreiche kleine Teilchen wurden mit der Fraktion von 5 bis 10 μ Teilchenradius heruntergerissen. Die Teilchen mit Radien von 0 bis 5 μ wurden praktisch alle von den größeren attrahiert.

Diese Versuchsresultate zeigen mithin, daß die kritischen Radiengrößen für Quarzteilchen etwa zwischen 15 und 5 μ liegen. Die Teilchen mit 10 bis 15 μ Radius attrahieren offenbar verhältnismäßig weniger von den kleinen Teilchen als diejenigen mit Radius 5 bis 10 μ.

Die in der Tabelle 24 gegebenen Zahlen sind mit einer Suspension, in der sehr viele große Teilchen mit Radien größer als 15 μ waren, ermittelt worden. Es ist aber von Interesse, zu erfahren, ob bei feindispersen Suspensionen mit verhältnismäßig wenigen Teilchen über 15 μ Radius die gleichen kritischen Radien zu finden sind wie bei grobdispersen Suspensionen. Es wurde ein Versuch mit einer feindispersen Suspension durchgeführt.

Die Resultate sind in Tabelle 25 gegeben.

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der Untersuchungen in der „Kapillarchemie" von H. Freundlich (3. Aufl. 1923), 574.

[2]) Vgl. loc. cit. S. 73.

Tabelle 25.

Die Verteilung der Radiengrößen bei einer Quarzsuspension in Wasser vor der Koagulation und in n/1 $CaCl_2$-Lösung nach der Koagulation.

Die Gesamtmenge der Quarzteilchen auf 1 Liter betrug 75,2 g.

Teilchenradius μ	Prozentuale Verteilung			
	vor der Koagulation im Wasser		nach der Koagulation in $CaCl_2$-Lösung	
über 20	14,3 ± 1,3		15,4 ± 1,5	
von 15 bis 20	6,6 ± 1,0		12,1 ± 1,1	
„ 12 „ 15	2,2 ± 0,2	6,6	7,7 ± 1,0	14,3
„ 10 „ 12	4,4 ± 0,4		6,6 + 0,4	
„ 8 „ 10	6,6 ± 0,7		6,9 ± 0,3	
„ 6 „ 8	9,9 ± 1,0	18,7	13,8 ± 1,6	54,8
„ 5 „ 6	2,2 ± 0,2		33,1 ± 2,1	
„ 4 „ 5	17,6 ± 1,3		4,4 ± 0,2	
„ 3 „ 4	12,0 ± 0,8	53,8	0,0 ± 0,0	4,4
„ 2 „ 3	7,0 ± 0,6		0,0 ± 0,0	
„ 1 „ 2	12,0 ± 1,7		0,0 ± 0,0	
unter 1	5,2 ± 1,0		0,0 ± 0,0	
	100,0		100,0 0,0	

Diese Resultate (Tabelle 25) stimmen mit denen früher dargestellter Versuchsreihen überein. Die Zahlen der Tabelle 25 geben die Verteilung genauer an, als es bei früheren Versuchen geschehen ist. Es ist hier wieder deutlich ersichtlich, daß die Menge der Teilchen mit Radius größer als 20 μ infolge der Koagulation nicht zugenommen hat. Die Teilchen mit Radius 15 bis 20 und 10 bis 15 μ haben bereits einige der kleineren Teilchen attrahiert. Es wurden zahlreiche kleine Teilchen mit den Radiengrößen 10 bis 5 μ heruntergerissen. Ganz auffallend hat die Menge der Teilchen mit Radius von 5 bis 6 μ zugenommen, nämlich von 2,2 auf 33,1 Proz., d. h. um das Fünfzehnfache.

Zusammenfassend können die Resultate der Untersuchungen folgendermaßen ausgedrückt werden:

Während der Koagulation attrahieren die Quarzteilchen mit Radien größer als 20 μ keine kleineren Teilchen. Diese aggregieren auch nicht untereinander. Doch kommt es vor, daß die Teilchen mit Radien kleiner als 20 μ kleinere attrahieren. Die derart attrahierte Teilchenmenge ist um so größer, je kleiner die Teilchenradien sind. Sie ist also ziemlich gering für die Radiengrößen von 10 bis 20 μ, viel größer für die Radien von 6 bis 10 μ und erreicht ihr Maximum für die Radien etwa von 5 bis 6 μ.

Die Teilchen mit einem Radius unter 4 μ (d. h. Durchmesser 8 μ = 0,0008 cm) verschwinden während der raschen Koagulation vollkommen aus dem System. Sie werden von den größeren Teilchen (von 5 bis 20 μ Radius) attrahiert oder vergrößern sich durch Aggregation bis zu diesen Radiengrößen.

6. Prüfung der Theorie mittels einer polydispersen Quarzsuspension mit Teilchen aller Radiengrößen.

Die Annäherungsformel 27 gilt, wenn

$$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} = V_m < 0{,}4 \qquad \frac{r}{R} < 0{,}4 \qquad \Sigma n_0 \leqq 10^8.$$

Diese Formel sollte aber sehr angenähert auch dann gültig bleiben, wenn die Anzahl der kleinen Teilchen so groß ist, daß sie bereits perikinetisch koagulieren. Bedingung ist aber, daß die Gesamtgewichte dieser perikinetisch koagulierenden Teilchen gegenüber dem Gesamtgewichte der anderen kleinen Teilchen klein bleiben. Dann vermag diese kleine, nicht genau nach Formel 27 koagulierende Fraktion, neben den viel größeren, genau nach dieser Formel koagulierenden folgenden Fraktionen, nur eine sehr geringe Abweichung des Endresultates herbeizuführen. — Ebenfalls sollte die Formel 27 auch dann angenähert gültig bleiben, wenn im System einige große Teilchen mit derart kleinen Radien vorhanden sind, daß das Verhältnis $\frac{r}{R}$ für diese Teilchen 0,4 übersteigen würde. Allerdings sollte auch in diesem Falle die Hauptmenge der großen Teilchen einen Radius größer als $\frac{r}{0{,}4}$ haben.

Aus dem Gesagten ersieht man die Anwendbarkeit der Formel 27 als Annäherungsformel für polydisperse Systeme, in denen Teilchen aller Radiengrößen vorkommen. Jedenfalls dürfte sie die Größenordnung der Koagulationswirkungen wiedergeben. Dabei wäre allerdings zu berücksichtigen, daß man die Formel erst für solche Schichten gebrauchen kann, aus denen bereits der größte Teil der Teilchen heruntergefallen ist. Diese heruntergefallenen Teilchen könnten nämlich als „große" Teilchen betrachtet werden und die als Rückstand zurückgebliebene Menge als „kleine" Teilchen (Σm_H).

Damit die Gleichung 27 gültig bleibt, muß die Gesamtmenge der großen Teilchen wenigstens 2,5 mal größer sein als die der kleinen Teilchen ($V_m < 0{,}4$). Ebenfalls sollte die Menge der sehr kleinen Teilchen ($r < 1\,\mu$) prozentual nicht sehr groß sein. Im Falle die Menge der Teilchen mit Radius $< 1\,\mu$ sehr groß ist, kann die Zahl dieser Teilchen schon viel größer als 10^8 sein. Das bedeutet, daß diese Teilchen auch

schon perikinetisch koagulieren und nicht genau den in Formel 27 festgelegten Verhältnissen entsprechen können. Deshalb können in der Berechnung Abweichungen entstehen. Sie dürfen vernachlässigt werden, wenn das Gewicht der perikinetisch koagulierenden Teilchen gegenüber dem Gesamtgewicht der kleinen Teilchen klein ist.

Wenn die Formel 27 für ein polydisperses System anwendbar ist, könnten mit ihrer Hilfe einige Schlußfolgerungen aus den durch die Wirkung der orthokinetischen Koagulation veränderten Radiengrößen auf die tatsächlichen Radiengrößen eines Systems gezogen werden. Dies wäre von großer praktischer Bedeutung, weil es viele Systeme gibt, die nur unter der Wirkung der orthokinetischen Koagulation sedimentieren. Solche Systeme sind z. B. viele Bodensuspensionen, z. B. solche aus kalkhaltigen und nicht ausgewaschenen Böden. Sie können schon so viel stark entladende $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, daß das Potential der Bodenteilchen unter dem „kritischen" liegt. Dies bedeutet, daß diese Teilchen koagulieren oder daß zwischen ihnen eine orthokinetische Koagulation wirkt. Die kleineren Teilchen werden von den größeren attrahiert und heruntergerissen. Bestimmt man nach den üblichen Methoden die Verteilungskurve der Teilchenradien eines solchen Systems, so resultiert nicht ein richtiges Bild der wirklichen Anteile der verschiedenen Teilchengrößen. In der so erhaltenen Kurve wird die Menge der von den großen Teilchen heruntergerissenen kleineren Teilchen nicht berücksichtigt. Dies kann aber einen beträchtlichen Fehler verursachen, besonders wenn die Menge der heruntergerissenen kleineren Teilchen verhältnismäßig sehr groß ist. Diese heruntergerissene Menge könnten wir aber bei den früher diskutierten Verhältnissen, in denen die Formel 27 annäherungsweise gilt, berechnen und das Resultat der Berechnung als Korrektur der falschen (bei der Wirkung der Koagulation bestimmten) Verteilungskurve gebrauchen.

Dafür hätten wir die Sedimentation in verschiedenen Konzentrationen der Suspension zu untersuchen.

Wäre in Konzentration 1 die heruntergefallene Menge ΣM_1 und die noch nicht sedimentierte Menge $\Sigma(m_H)_1$, so hätten wir folgende Beziehung (nach Formel 27):

$$\Sigma(m_H)_1 = \frac{\Sigma m_0}{x\,t}\,(1 - e^{-x\,t})\,. \qquad (A)$$

Σm_0 ist die Menge der kleinen Teilchen, die zur Zeit t noch im Systeme schwebt, wenn keine orthokinetische Koagulation gewirkt hätte. Σm_0 ist größer als die wirklich noch schwebende Menge $\Sigma(m_H)_1$, weil kleine Teilchen mit den großen heruntergerissen wurden.

Aus einem anderen Versuch mit einer Suspension, die die doppelte Menge Quarzteilchen enthielt, ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\Sigma(m_H)_2 = \frac{2\Sigma m_0}{2xt}(1 - e^{-2xt}). \qquad (B)$$

Die Konstante „x" muß hier doppelt so groß sein als für die Gleichung A, weil sie proportional der Menge der großen Teilchen wächst, und weil diese Menge zweimal größer angenommen ist. Ferner muß auch die Menge der kleinen Teilchen vor der Koagulation zweimal größer sein, also $2\Sigma m_0$.

Dividiert man die Gleichung A durch die Gleichung B, so erhält man:

$$\frac{\Sigma(m_H)_1}{\Sigma(m_H)_2} = \frac{(1 - e^{-xt})}{(1 - e^{-2xt})}. \qquad (41)$$

Aus dieser Formel 41 kann die Konstante x berechnet werden und in der Folge auch leicht Σm_0 aus A oder B.

Auf diese Weise läßt sich die durchschnittliche Menge der Quarzteilchen ermitteln, die sich zur Zeit t im System zwischen dem obersten Niveau H_A und dem Niveau H_t vorfinden würde, wenn die großen Teilchen keine kleineren heruntergerissen hätten. Aus dieser und der wirklich vorhandenen Menge läßt sich dann die Menge berechnen, die mit den großen Teilchen heruntergerissen wurde.

Es sei noch auf die Durchführung der Berechnungen aufmerksam gemacht. Die Konstante x läßt sich arithmetisch nicht ohne weiteres aus der Gleichung 41 ermitteln, weil sich „x" darin im Exponenten befindet. „x" könnte nur durch Probieren gefunden werden. Um diese mühsame Arbeit zu vermeiden, gingen wir folgenderweise vor: Wenn wir $xt = y$ schreiben, geht die Formel 41 in die folgende über:

$$\frac{\Sigma(m_H)_1}{\Sigma(m_H)_2} = \frac{1 - e^{-y}}{1 - e^{-2y}}. \qquad (42)$$

Die Werte der Funktion $\frac{1 - e^{-y}}{1 - e^{-2y}}$ können für die verschiedenen y-Werte berechnet und der Reihe nach in eine Tabelle eingetragen werden. Dies ist in Tabelle 11 geschehen.

Den Quotienten $\frac{\Sigma(m_{H1})}{\Sigma(m_H)_2}$ erhält man durch Dividieren der im Versuch mit der Konzentration 1 durchschnittlich zwischen H_A und H_t gefundenen Menge durch die entsprechende im Versuch mit der Konzentration 2 gefundene Menge. Aus der Tabelle 11 läßt sich dann ein entsprechender y-Wert entweder unmittelbar oder durch lineare Interpolation finden. Noch rascher wird der entsprechende y-Wert aus

einer graphischen Darstellung ermittelt. Beim Auftragen der Funktion $\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-\frac{y}{2y}}}$ in einem genügend großen Maßstab auf Millimeterpapier (diese Funktion als Ordinate und y als Abszisse), läßt sich der gesuchte y-Wert direkt aus der Kurve ablesen.

Zur Nachprüfung der in diesem Kapitel entwickelten Anschauungen wurde eine Versuchsreihe mit einer Quarzsuspension durchgeführt. Die Verteilung auf die verschiedenen Radiengrößen dieser Suspension wurde aus dem jeweiligen Volumen des Sediments (wie in Tabellen 12 und 13) berechnet. (Siehe Tabelle 26.)

Tabelle 26.

Die Verteilung des Sedimentvolumens auf die verschiedenen Radiengrößen in einer Suspension, die zur Prüfung der Formel 41 gebraucht wurde.

Teilchenradius μ	Prozente vom Gesamtvolumen des Sediments	
über 20	5,9	
von 10 bis 20	26,8	
„ 9 „ 10	3,0	
„ 8 „ 9	2,4	9,6
„ 7 „ 8	4,2	
„ 6 „ 7	8,3	
„ 5 „ 6	3,0	19,6
„ 4 „ 5	8,3	
„ 3 „ 4	9,5	
„ 2 „ 3	9,0	32,2
„ 1 „ 2	13,7	
unter 1	5,9	
Summe:	100,0	

Nach den Angaben der Tabelle besteht die Hauptmenge der Suspension aus Teilchen mit Radien zwischen 1 und 4 μ. Die Menge der Teilchen mit Radien kleiner als 1 μ war verhältnismäßig klein. Die Durchführung der Versuche geschah auf folgende Weise:

Ein Meßzylinder wurde bis zur Höhe $H_A = 18$ cm mit der Suspension und HCl als Koagulator oder ohne HCl mit H_2O gefüllt. Nach 21 Minuten wurde die gesamte Flüssigkeit mit einer Pipetteneinrichtung vorsichtig von der Höhe 18 cm auf 4,5 cm abgehebert. Mit der so gewonnenen Flüssigkeitsprobe ließ sich dann die durchschnittliche Quarzmenge bestimmen. (Näheres darüber im Kapitel „Versuchsanordnung".)

Die Resultate der Untersuchungen sind in folgender Tabelle 27 zusammengestellt:

Tabelle 27.

Versuchsreihe mit einer polydispersen Quarzsuspension zur Prüfung der Gültigkeit der Formel 41.

Gesamtmenge der zu den Versuchen verwendeten Quarzteilchen		Durchschnittliche Menge der Quarzteilchen zwischen den Höhen 18 und 4,5 cm nach einer Sedimentationsdauer von 21 Minuten						
Gramm auf 1 Liter	Verhältniszahl	Σm_0 Im Wasser keine Koagulation		Σm_H In 0,5 n HCl-Lösung „rasche" Koagulation		$\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}$	y	
		ber.	beob.	ber.	beob.		beob.	ber.
0,275	1	0,15	0,120	0,114	0,142	$\frac{0,142}{0,214}=(0,664)$	0,68	0,12
0,551	2	0,24	0,230	0,215	0,214	$\frac{0,214}{0,371}=0,577$	0,30	0,24
1,103	4	0,47	0,468	0,383	0,371	$\frac{0,371}{0,644}=0,576$	0,30	0,48
2,205	8	1,00	1,00	0,619	0,644	$\frac{0,644}{0,864}=0,745$	1,07	0,96
4,411	16	1,95	1,80	0,855	0,864	$\frac{0,864}{0,996}=0,868$	1,88	1,92
8,822	32	3,91	3,70	0,981	0,996	$\left(\frac{0,996}{0,989}=1,006\right)$	—	3,84
17,643	64	7,60	6,79	0,983	0,989	$\left(\frac{0,989}{0,999}=0,990\right)$	—	7,68
35,289	128	15,35	14,9	0,983	0,999	$\left(\frac{0,999}{1,09}=0,915\right)$	—	15,36
70,578	256	33,5	29,4	0,983	1,092	—	—	30,72

Die Zahlen der Tabelle 27 sind besonders interessant. Sie stellen die Sedimentation einer Quarzsuspension dar, und zwar in Wasser, wo sie nicht koagulierte und in einer 0,5 n HCl-Lösung, wo sie „rasch" koagulierte. Diese Sedimentationsverhältnisse sind in Konzentrationen der Suspension untersucht worden, die um das 256fache variierten. Zuerst sei betont, daß die mittleren Fehler bei der Bestimmung der noch nicht heruntergefallenen Mengen bis etwa 10 Proz. betragen können. Daraus folgt, daß das Verhältnis der durchschnittlichen Quarzteilchenmengen zwischen 18 und 4,5 cm in koagulierenden Systemen ziemlich stark schwankt. Wie sich bei näherer Betrachtung der Tabelle ergibt, sind offenbar die in Klammer gesetzten Verhältniszahlen $\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}$ am

stärksten durch die Versuchsfehler beeinflußt worden. Diese ungenauen Zahlen sind bei Berechnung von y nicht berücksichtigt worden. Der Wert von y ist überhaupt sehr von den Versuchsfehlern abhängig. Die aus der Funktion $\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}$ gefundenen Werte y_{beob} können jedoch im Mittelwert eine genaue Übersicht über die Verhältnisse geben. Solche Mittelwerte bilden wir folgendermaßen:

Für die	Quarzmenge	0,551 g	ist	y beob.	=	0,30
„ „	„	1,103 „	„	y „	=	0,30
„ „	„	2,205 „	„	y „	=	1,07
„ „	„	4,411 „	„	y „	=	1,88
	Summe	8,270 g	ist	y beob.	=	3,55

Da für die Summe aller Beobachtungen und für die Menge 8,27 g sich ein y-Wert von 3,55 (beob.) ergibt, muß „y“ für eine Menge von 0,275 g gleich 0,12 werden, für eine Menge von 0,551 g gleich 0,24 usw. Auf diese Weise sind die in Tabelle 27 gegebenen Werte $y_{ber.}$ erhalten worden. Da nun y ziemlich genau als durchschnittlicher Wert bekannt ist, kann man mit dessen Hilfe die Menge berechnen, die durchschnittlich zwischen den Höhen 18 und 4,5 cm nach 21 Minuten in den Systemen vorhanden wäre, in denen keine orthokinetische Koagulation gewirkt hätte, also in denen die kleinen Teilchen nicht mit den großen heruntergerissen worden wären. Z. B. wäre nach Gleichung A (Seite 78) diese Menge $\Sigma m_0 = 1{,}00$ in dem Versuch, in welchem die Gesamtmenge der Quarzteilchen 2,205 betrug. Auf diese Weise sind die in Tabelle 27 gegebenen Σm_0-Zahlen (ber.) erhalten worden. Diese Zahlen stimmen überein mit den wirklich gefundenen Werten. Die Σm_0-Zahlen (beob.) sind nämlich aus den Versuchen ermittelt, in denen die Suspension im Wasser sedimentierte und deshalb nicht koagulierte. Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Σm_0-Zahlen ist besser, als wir erwarteten. Innerhalb der Fehlergrenze sind die Werte gleich. Mit Hilfe der von uns entwickelten mathematischen Methode konnte man also zuverlässig aus den in koagulierenden Systemen gewonnenen Zahlen diejenigen berechnen, die in nicht koagulierenden Systemen zu erwarten waren. Unsere Methode erlaubte auch dann die genaue Berechnung der ursprünglichen Menge Σm_0, wenn die im koagulierenden System gefundene Menge um das 30fache variierte (Gesamtgewicht 0,275 bis 70,578 g). Nach diesen Untersuchungsresultaten ist die Richtigkeit unserer Formeln einleuchtend. Es sei jedoch noch betont, daß man nicht immer so gute Resultate wie diese erwarten darf. Wie früher

auseinandergesetzt wurde, sind viele Voraussetzungen zu erfüllen, bevor quantitativ übereinstimmende Resultate gewonnen werden können. Wenn diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, könnte unsere Berechnung vielleicht nur der Größenordnung nach den Effekt der orthokinetischen Koagulation wiedergeben. Sie würde nur als eine qualitative, nicht aber als eine quantitative Korrektur aufzufassen sein.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Sedimentation sehr verdünnter Suspensionen unabhängig vom Elektrolytzusatz ist. Wie aus Tabelle 27 ersichtlich, hat das System im Elektrolytgemisch nicht schneller als im Wasser sedimentiert, wenn die gesamte Quarzmenge 0,275 g auf 1 Liter betrug. In diesem Fall ist die Sedimentation in der HCl-Lösung sogar langsamer gewesen, was als Versuchsfehler betrachtet werden muß. Bei einer Quarzmenge von 0,55 g sedimentierte das System im Elektrolytgemisch kaum schneller als in Wasser. In Versuchen mit Quarzmengen 1,10, 2,20, 4,411 g ist schon ein sehr deutlicher Einfluß der Koagulation zu beobachten. Bei größeren Quarzmengen ist er bedeutend. Als 70,578 g zur Verwendung kamen, war die im Elektrolytgemisch beobachtete Menge schon etwa 30mal kleiner als die, welche bei der Sedimentation in Wasser beobachtet werden konnte. Also auch hier beste Übereinstimmung mit der Theorie. Bei einer geringen Menge „großer" Teilchen ist die Größe des Hautraumes entsprechend klein. Die großen Teilchen reißen die kleinen nur noch aus einem sehr kleinen Raum mit sich. Dieses Mitreißen ist bei sehr verdünnten Suspensionen so gering, daß es gar nicht möglich ist, es irgendwie experimentell nachzuweisen. Es sei noch erwähnt, daß auch die perikinetische Koagulation bei sehr verdünnten Suspensionen mit 10^7 Teilchen auf 1 ccm praktisch nicht wirkt, wie die Diskussion der M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorie gezeigt hat.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich aber eine Schlußfolgerung von sehr großer praktischer Bedeutung, nämlich daß die Bestimmung einer richtigen Verteilungskurve für die Radiengrößen einer elektrolythaltigen Suspension nur mit einer sehr verdünnten Probe geschehen kann. Wie erwähnt, sind die Bodensuspensionen elektrolythaltig, in denen die Teilchen schon orthokinetisch koagulieren können. Bei der Schlämmanalyse sollten solche Suspensionen nur einige Gramme oder Bruchteile von Grammen Boden auf 1 Liter enthalten (je nach der Elektrolytkonzentration). Bei größerer Bodenmenge kann es geschehen, daß wir statt der wirklichen Verteilungskurve hauptsächlich nur die Wirkung der orthokinetischen Koagulation registrieren.

b) Die Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit Hilfe von Tonsuspensionen.

1. Versuche mit einem Gemische zweier Suspensionen, in denen die Teilchenradien bei der feineren Fraktion von 0,5 bis 2 μ und bei der gröberen Fraktion von 6 bis 24 μ variierten.

Es wurde aus belgischem Fetton (Zusammensetzung siehe S. 16) mit Hilfe des Atterbergschen Schlämmzylinders eine Fraktion von 6 bis 24 μ abgetrennt. Die Verteilung der Radiengrößen dieser Fraktion von 6 bis 24 μ ist in folgender Tabelle 28 gegeben. Sie wurde bestimmt, wie es auf den Seiten 58 und 59 erklärt ist.

Tabelle 28.

Die Verteilung des Sedimentvolumens auf die verschiedenen Radiengrößen in der Tonsuspension (24 bis 6).

Teilchenradius μ	Prozente vom Gesamtvolumen des Sediments	
über 24	0,0	
von 22 bis 24	4,5	
„ 20 „ 22	1,8	
„ 18 „ 20	2,7	
„ 16 „ 18	2,7	
„ 14 „ 16	1,0	
„ 12 „ 14	2,7	
„ 10 „ 12	3,6	
„ 9 „ 10	8,2	
„ 8 „ 9	32,8	81,0
„ 7 „ 8	29,1	
„ 6 „ 7	10,9	
unter 6	0,0	
Summe:	100,0	

Aus dieser Tabelle 28 ist ersichtlich, daß die Hauptmenge (81 Proz.) der Teilchen in der Suspension 6 bis 24 vor allem Radiengrößen zwischen 10 und 6 μ haben. Verhältnismäßig nur sehr wenige Teilchen haben einen Radius, der 10 μ übersteigt.

Die Verteilung der feineren Suspension (0,5 bis 2) ist in Tabelle 29 angegeben.

Die Hauptmenge der Teilchen (84,1 Proz.) in der Suspension 0,5 bis 2 μ entfiel auf die Radiengrößen zwischen 0,5 und 1,25 μ. Der durchschnittliche Radius der Teilchen dieser Suspension kann angenähert zu 0,9 μ geschätzt werden.

Tabelle 29.

Die Verteilung des Sedimentvolumens auf die verschiedenen Radiengrößen in der Tonsuspension (0,5 bis 2 μ).

Teilchenradius μ.	Prozente vom Gesamtvolumen des Sediments	
über 2	0,0	
von 1,75 bis 2,0	3,1	
„ 1,50 „ 1,75	6,2	
„ 1,25 „ 1,50	6,6	
„ 1,00 „ 1,25	20,8	
„ 0,75 „ 1,00	40,7	84,1
„ 0,50 „ 0,75	22,6	
unter 0,5	0,0	
Summe:	100,0	

Zuerst wurde die Koagulation der Suspension (0,5 bis 2 μ) untersucht. Es ergab sich, daß diese bei der raschen Koagulation in 35 Minuten aus einer 22 cm hohen Flüssigkeitsschicht nicht sedimentierte, solange die Menge der Tonteilchen 0,42 g (als Glührückstand berechnet) oder weniger auf 1 Liter betrug. In dieser Konzentration läßt sich also eine solche Suspension zur Untersuchung der orthokinetischen Koagulation verwenden.

Darauf wurde die Koagulation der Gemische der Suspensionen 0,5 bis 2 μ und 6 bis 24 μ untersucht, und zwar nach denselben Prinzipien wie beim Quarz. Die Resultate sind in Tabelle 30 (Seite 86) gegeben.

Die in dieser Tabelle gegebenen Werte $y_{ber.}$ sind aus der Summe aller Beobachtungen berechnet; da für eine Menge von 25,796 Gramm y als Summe 27,85 beträgt, ist für eine Menge 13,0 Gramm $y = 14{,}04$ usw. Die Werte $\Sigma m_{H\,ber.}$ sind unter der Annahme berechnet, daß $y = y_{ber.}$ ist. Die berechneten und beobachteten Mengen der kleinen Teilchen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen miteinander überein, wenn die Mengen der großen Teilchen variiert werden. Unsere Theorie ist mithin auch für Tonsuspensionen gültig. Die Verhältniszahlen der Mengen der großen Teilchen und der „y"-Werte, d. h. der Hauträume, sind in Übereinstimmung mit der Theorie angenähert die gleichen. Es scheint jedoch, als ob die y-Werte für kleine Mengen großer Teilchen verhältnismäßig etwas größer seien als für größere Mengen. Dies ist auch nach der Theorie zu erwarten. Für die kleinen Mengen von großen Teilchen ist das Verhältnis $\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} > 0{,}4$. Unsere Gleichung 27 ist aber nur für die Verhältnisse $\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} < 0{,}4$ anwendbar (vgl. S. 46). Wie aus

Tabelle 30.

Die Beeinflussung der orthokinetischen Koagulation einer Tonsuspension mit Teilchen von 0,5 bis 2 μ Radius durch verschiedene Mengen der großen Teilchen von 6 bis 24 μ Radius.

Koagulator: HCl; Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,5 n.
$H_A - H_t = (22 - 4)$ cm $= 18$ cm; Sedimentationsdauer: 35 Minuten.
$\Theta = 287{,}0^0$ $\eta = 0{,}012$ $\Sigma m_0 = 0{,}42$ g ΣM_0 variiert.

ΣM_0 Gramm auf 1 Liter	ΣM_0 Verhältniszahl	$\frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0}$	Σm_H beob.	Σm_H ber.	y Zahl beob.	y Verhältniszahl	y Zahl ber.
0,000	—	—	$0{,}420 \pm 0{,}005$	0,420	0	0	0
0,203	1	2,07	$0{,}350 \pm 0{,}01$	0,377	0,37	1,69	0,22
0,406	2	1,035	$0{,}32 \pm 0{,}01$	0,338	0,56	2,56	0,44
0,812	4	0,517	$0{,}26 \pm 0{,}01$	0,279	1,04	4,75	0,88
1,625	8	0,258	$0{,}20 \pm 0{,}01$	0,197	1,72	7,9	1,76
3,250	16	0,129	$0{,}13 \pm 0{,}01$	0,118	3,08	14,1	3,51
6,500	32	0,065	$0{,}06 \pm 0{,}005$	0,0597	7,08	32,3	7,02
13,000	64	0,032	$0{,}03 \pm 0{,}009$	0,0294	14,00	64,0	14,04
Summe: 25,796				Summe: 27,85			

den Zahlen der Tabelle ersichtlich ist, koaguliert ein System, wo $V_m > 0{,}4$, deutlich rascher als die Systeme mit $V_m < 0{,}4$. Dies ist bei den Versuchen beobachtet worden. Nach der Tabelle 30 ist nämlich der Wert $\Sigma m_{H\,beob.}$ in allen Fällen, wo $V_m = \frac{\Sigma m_0}{\Sigma M_0} > 0{,}4$ ist, etwas kleiner als der entsprechende berechnete Wert. In diesen Versuchen hat sich die Gesamtmasse der großen Teilchen durch Anhaften von kleinen Teilchen während der Koagulation etwas vergrößert. Daraus folgt, daß die koagulierende Wirkung dieser Teilchen (die zu ihrer Masse proportional ist) verhältnismäßig etwas größer gewesen ist, als bei den anderen Versuchen, wo sich diese Teilchen durch Anhaften kleiner Teilchen weniger vergrößern konnten.

Im nächsten Kapitel folgt die Beschreibung der Versuche zur Bestimmung der kritischen Radien bei Ton.

2. Versuche zur Bestimmung der Größe der Tonteilchen, die nicht mehr orthokinetisch koagulierend wirken.

In der folgenden Tabelle 31 ist die Verteilung des belgischen Fett-Tons (der zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchen verwendet wurde) im Wasser vor der Koagulation und in 0,5 n HCl-Lösung nach der raschen Koagulation gegeben. Die Bestimmung dieser Verteilung

geschah mit Hilfe des Wiegnerschen Schlämmapparates. Aus der Tabelle 31 ist ersichtlich, daß die kritischen Radien beim besagten Ton etwa zwischen 10 und 30 μ liegen. Infolge der Koagulation haben besonders die Mengen der Teilchen mit den Radien 10 bis 16 μ zugenommen. Bei Quarz betrugen die entsprechenden Zahlen 5 bis 8 μ. Sie waren also etwa 2mal kleiner (vgl. S. 76). Die Tonteilchen mit Radien kleiner als 10 μ sind durch Koagulation aus dem System verschwunden (bei Quarz mit Radien kleiner als 4 μ). Sehr große Tonteilchen mit Radien größer als 50 μ haben keine kleineren Teilchen attrahiert.

Tabelle 31.

Die Verteilung der Radiengrößen einer Suspension von belgischem Fett-Ton in Wasser vor der Koagulation und in 0,5 n HCl-Lösung nach der Koagulation.
Die Gesamtmenge der Tonteilchen auf 1 Liter betrug 25 g.

Teilchenradius μ	Prozentuale Verteilung	
	vor der Koagulation in Wasser	nach der Koagulation in HCl-Lösung
über 50	3,2	3,4
von 30 bis 50	8,0	12,0
„ 20 „ 30	7,1	9,3
„ 18 „ 20	0,6	9,1
„ 16 „ 18	3,2	8,5
„ 14 „ 16	3,9	14,1
„ 12 „ 14	2,6	22,4
„ 10 „ 12	2,6	21,2
„ 8 „ 10	4,5	0,0
„ 6 „ 8	5,9	0,0
„ 4 „ 6	16,1	0,0
„ 2 „ 4	13,9	0,0
unter 2	28,4	0,0
	100,0	100,0

Um eine noch bessere Übersicht der Aggregationsverhältnisse bei Bodensuspensionen zu erhalten, sei im folgenden noch die Verteilung eines Lößbodens vor und nach der Koagulation gegeben. Diese Verteilung habe ich aus einigen von G. Wiegner[1]) bestimmten Sedimentationskurven durch Anlegen von Tangenten berechnet. Die Zahlen sind in der Tabelle 32 gegeben.

[1]) Vgl. G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 73—74, Fallkurve von 30 g Löß II in verschieden konzentrierten Salzlösungen, Tabelle 9.

Die Zahlen der Tabelle 32 zeigen, daß bei Lößboden die Teilchen mit Radius kleiner als 14 μ während der Koagulation aus der Suspension verschwinden. Sie werden hauptsächlich von den Teilchen mit Radius 14 bis 20 μ attrahiert. Die Teilchen mit Radien größer als 20 μ attrahieren praktisch keine kleinen Teilchen mit Radien kleiner als 14 μ.

Die Resultate der Untersuchungen könnte man folgenderweise zusammenfassen: Bei Ton- oder Bodensuspensionen entstehen infolge der Koagulation durch Aggregation und Anhaften von kleinen an größeren Teilchen sehr viele Teilchen, die einen Radius zwischen 20 und 10 μ haben. Diese Teilchen koagulieren nicht weiter, d. h. sie bilden keine größeren Aggregate. Die Tonteilchen mit Radien kleiner als 10 μ verschwinden infolge der raschen Koagulation vollkommen aus dem System.

Die bisherigen Beobachtungen bestätigen die Theorie der orthokinetischen Koagulation für Suspensionen mit großen sedimentierenden Teilchen. Da es von Interesse ist, zu wissen, ob die orthokinetische Koagulation auch bei den eigentlichen kolloiden Systemen zur Wirkung kommen kann, sollen im folgenden eine Reihe von Untersuchungsresultaten mit Goldsolen diskutiert werden.

Tabelle 32.

Die Verteilung der Radiengrößen bei einer Lößsuspension in Wasser vor der Koagulation und in 1 n KCl-Lösung nach der Koagulation (nach G. Wiegner).

Gesamtmenge der Lößteilchen 30 g auf 1 Liter; Fallhöhe 80 cm.

Teilchenradius μ	Prozentuale Verteilung	
	im Wasser vor der Koagulation	in KCl-Lösung nach der Koagulation
über 50	0,0	0,0
von 30 bis 50	5,0	5,0
„ 20 „ 30	12,0	14,5
„ 18 „ 20	1,5	5,0
„ 16 „ 18	8,0	29,5
„ 14 „ 16	6,5	46,0
„ 12 „ 14	9,0	0,0
„ 10 „ 12	9,5	0,0
„ 8 „ 10	10,5	0,0
„ 6 „ 8	7,5	0,0
unter 6	30,5	0,0
	100,0	100,0

II. Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie mit kolloiden Systemen. Untersuchungen mit Golds olen.

a) Einleitung.

Im folgenden (siehe Tabelle 33) soll eine Übersicht der Koagulationsverhältnisse bei kolloiden Systemen, in denen sowohl die perikinetische, als auch die orthokinetische Koagulation wirken, gegeben werden. In dieser Tabelle ist die Gesamtwirkung der peri- und orthokinetischen Koagulation in einigen angenommenen Systemen mit variierender Größe des Hautraumes berechnet worden. Die Berechnung geschah mit Hilfe der einfacheren Formel 32. Sie ist natürlich nicht ganz genau, weil darin der Hautraum als konstant angenommen ist. Aber die Zahlen sollen lediglich eine Übersicht über die Verhältnisse geben.

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht hervor, daß die orthokinetische Koagulationswirkung ganz unbedeutend ist, wenn der Hautraum B_0 gleich 10^{-3} oder kleiner ist. Die Koagulationswirkung wird nachweisbar, wenn der Hautraum $B_0 = 0{,}005$ beträgt, und sie wird groß, wenn die erwähnte Konstante $B_0 = 10^{-2}$ oder größer ist.

Nun interessiert uns die Frage, wie groß die „großen" Goldteilchen sein müßten, um durch ihre Fallbewegung bei einer Zahl von $N_0 = 10^8$ in einer Sekunde die kleinen Teilchen aus einem Raum $B_0 = 10^{-2}$ ccm zu attrahieren. Für die Berechnung wird N_0 klein ($= 10^8$) angenommen, weil für eine große Zahl N_0 die orthokinetische Koagulationswirkung im Verhältnis zur perikinetischen sehr klein ist, und weil wir sie nicht berechnen können. (Vgl. S. 49—53.) Für die Berechnung wird angenommen, daß $(D - d) = 18{,}3$; $\eta = 0{,}01$; $N_0 b = B$; $\frac{r}{R} = 0{,}5$ sind, und daß b nach der Formel 9 berechnet werden kann. Dabei ist noch angenommen, daß die Konstante k_1 gleich 1 ist. Dies dürfte nicht ganz exakt sein; kann hier aber doch angenommen werden, weil wir nur die Größenordnungen berechnen wollen. Es ergibt sich aus den Berechnungen der Wert von R zu $0{,}96\,\mu$. Einheitliche Goldsole mit Teilchen von $1\,\mu$ Radius können wir nicht herstellen. Die gewöhnlichen Goldsole haben Teilchen mit etwa 10- oder mehrfach kleineren Radien. Für solche Teilchen wäre der Hautraum 10^4 mal kleiner, als für Teilchen mit Radius $1\,\mu$.

Wenn aber der Hautraum 10^4 mal kleiner ist, also 10^{-6} beträgt, wirkt die orthokinetische Koagulation so langsam, daß diese Wirkung vollkommen außer acht gelassen werden kann. Daraus ergibt sich also, daß in Systemen, in denen nur Teilchen von kolloider Größenordnung (1—100 $\mu\mu$ Radius) vorhanden sind, keine orthokinetischen Koagulationserscheinungen zu erwarten sind. Solche Systeme koagulieren nur

perikinetisch, wie die experimentelle Prüfung der M. v. Smoluchowskischen und H. Müllerschen Koagulationstheorien auch bewiesen hat. Ändert man aber die Verhältnisse stark, so können auch in ziemlich feindispersen Systemen orthokinetische Koagulationserscheinungen zur Geltung kommen. Beim Zentrifugieren solcher Systeme wird die Bewegungsgeschwindigkeit der großen Teilchen viel größer sein als beim Fallen. Dem entsprechen auch größere Hauträume und größere orthokinetische Koagulationswirkungen. Einige Versuche dieser Art wurden durchgeführt. Zuerst wird als Beispiel eine Reihe dieser Versuche (1—6) ausführlich dargestellt. Darauf werden die Resultate mehrerer solcher Reihen kurz zusammengefaßt.

b) Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Zentrifugierens auf die Koagulation polydisperser Goldsole.

Die Herstellung des Sols A_1 mit Teilchen von 268 $\mu\mu$ Durchmesser geschah folgendermaßen:

Sol A_1	100 ccm H_2O 10 ccm Au HCl_4 - lösung $1.515 \cdot 10^{-2}$ -molar 3 ccm Au P_{51} [1]) 10 Tropfen von einer sehr verdünnten $K_3Fe(CN)_6$-Lösung	Bei Zimmer-Temperatur mit 6 Tropfen H_2O_2 (30 % nach Merck) reduziert.

Nach der Reduktion wurde das Sol mit 150 ccm H_2O verdünnt, um dasselbe stabiler zu machen. Bei der Verdünnung nimmt nämlich die koagulierende Wirkung der im Sol befindlichen Elektrolyte ab.

Die $K_3Fe(CN)_6$-Lösung wurde zugesetzt, um die spontane Keimbildung zu verhindern, wobei die gesamte Goldmenge nur auf die schon im System befindlichen Keime reduziert wird und die Teilchen gleichmäßiger werden. Nach den Untersuchungen von K. Hiege[2]) schädigt Ferrizyankalium in kleinen Konzentrationen im höchsten Maße die spontane Keimbildung.

Die Anzahl der Teilchen in diesem verdünnten Sol betrug $5{,}8 \cdot 10^8 \pm 0{,}4 \cdot 10^8$ auf 1 ccm, die Goldmenge auf 1 ccm $5{,}84 \cdot 10^{-6}$ ccm und der durchschnittliche Teilchenradius $134 \pm 2{,}5$ $\mu\mu$.

[1]) Mit AuP_{51} wird ein 51fach verdünntes und als Keimlösung dienendes Phosphor-Goldsol bezeichnet. Die Herstellung dieses Phosphor-Goldsols ist folgende: 120 ccm H_2O + 2 ccm $1{,}515 \cdot 10^{-2}$ molare $HAuCl_4$-Lösung + 1,5 ccm 5fach mit Äther verdünnte gesättigte Lösung von Phosphor in Äther wurden gemischt und darauf langsam bis zur Siedetemperatur erhitzt.

[2]) K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 145—185 (1915).

Tabelle 33.

Die berechnete Gesamtwirkung der peri- und orthokinetischen Koagulation in einigen Systemen mit variierender Größe des Hautraumes.

Annahme: $N_0 = 10^8$; $n_0 = 10^{12}$; $\Theta = 290^0$; $\eta = 0{,}01$; $\frac{A_1}{\varrho} = 2$; $T_n = 0.1885$ Sek.; $T_N = 1885{,}25$ Sek.

t	$B_0 = 0\,cm^3$ n	$B_0 = 10^{-4}\,cm^3$ n	$B_0 = 10^{-3}\,cm^3$ n	$B_0 = 5{,}10^{-3}\,cm^3$ n	$B_0 = 0{,}008\,cm^3$ n	$B_0 = 0{,}01\,cm^3$ n	$B_0 = 0{,}02\,cm^3$ n	$B_0 = 0{,}03\,cm^3$ n	$B_0 = 0{,}04\,cm^3$ n
0	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
$12^1/_2$	$148{,}5 \cdot 10^8$	$148{,}5 \cdot 10^8$	$148{,}5 \cdot 10^8$	$146{,}2 \cdot 10^8$	$143{,}3 \cdot 10^8$	$141{,}4 \cdot 10^8$	$132{,}1 \cdot 10^8$	$123{,}3 \cdot 10^8$	$115{,}2 \cdot 10^8$
25	$74{,}9 \cdot 10^8$	$74{,}9 \cdot 10^8$	$74{,}6 \cdot 10^8$	$70{,}8 \cdot 10^8$	$68{,}1 \cdot 10^8$	$66{,}4 \cdot 10^8$	$57{,}8 \cdot 10^8$	$50{,}4 \cdot 10^8$	$43{,}5 \cdot 10^8$
50	$37{,}6 \cdot 10^8$	$37{,}6 \cdot 10^8$	$37{,}0 \cdot 10^8$	$33{,}2 \cdot 10^8$	$30{,}7 \cdot 10^8$	$29{,}1 \cdot 10^8$	$21{,}8 \cdot 10^8$	$16{,}1 \cdot 10^8$	$11{,}8 \cdot 10^8$
100	$18{,}8 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	$18{,}0 \cdot 10^8$	$14{,}5 \cdot 10^8$	$12{,}3 \cdot 10^8$	$11{,}0 \cdot 10^8$	$5{,}9 \cdot 10^8$	$2{,}9 \cdot 10^8$	$1{,}4 \cdot 10^8$
200	$9{,}4 \cdot 10^8$	$9{,}4 \cdot 10^8$	$8{,}5 \cdot 10^8$	$5{,}5 \cdot 10^8$	$3{,}8 \cdot 10^8$	$3{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$
400	$4{,}7 \cdot 10^8$	$4{,}6 \cdot 10^8$	$3{,}8 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$
800	$2{,}4 \cdot 10^8$	$2{,}3 \cdot 10^8$	$1{,}7 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$
1600	$1{,}2 \cdot 10^8$	$1{,}1 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$	$0{,}0 \cdot 10^8$

n bedeutet die Zahl der kleinen Teilchen im Kubikzentimeter.

Der Teilchenradius wurde auch direkt unter Anwendung der Stokesschen Formel bestimmt. Läßt man nämlich die groben monodispersen Sole bei konstanter Temperatur im Meßzylinder stehen, so fallen alle Teilchen ganz gleichmäßig, und nach einiger Zeit bildet sich im Sol eine scharfe Grenzfläche zwischen dem oberen Teil der Flüssigkeit, aus welchem die Teilchen schon herausgefallen sind und der deshalb ganz farblos ist, und dem unteren gefärbten Teil des Sols, wo die Teilchen noch fallen.

Auf Grund der Verschiebung der Grenzfläche läßt sich die Fallgeschwindigkeit der Teilchen bestimmen. Dies hat A. Westgren[1]) zuerst beobachtet und benutzt.

In einem Meßzylinder fielen die Teilchen unter der Einwirkung der Schwerkraft $4{,}2 \pm 0{,}8$ cm in einer Zeit von $14\frac{1}{2}$ Stunden. Diese Zahlen wurden in die Stokessche Formel eingesetzt, und die Berechnung wurde durchgeführt. Sie ergab für den Radius $141 \pm 14\ \mu\mu$: [Bei der Berechnung war $\eta = 0{,}01$, $(D - d) = 18{,}3$.] Die Übereinstimmung der nach den mit verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Größe der Teilchenradien ($134\ \mu\mu$ und $141\ \mu\mu$) ist recht gut.

Das feindisperse Sol B_1 mit Teilchen von $141\ \mu\mu$ Durchmesser wurde folgendermaßen hergestellt:

$$\text{Sol } B_1 \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm } H_2O \\ 40 \text{ ccm } AuP_{51} \\ 6 \text{ ccm } HAuCl_4\text{-Lösung } 1{,}515 \cdot 10^{-2}\text{-molar} \end{array} \right\} \text{Bei Zimmertemperatur mit 10 Tropfen } H_2O_2 \text{ (30 Proz. nach Merck) reduziert}$$

Die Zahl der Teilchen in Sol B_1 betrug $43{,}0 \cdot 10^8 \pm 3{,}0 \cdot 10^8$ auf 1 ccm, die Goldmenge $6{,}340 \cdot 10^{-6}$ ccm, und daraus berechnet sich ein durchschnittlicher Teilchenradius von $70{,}4 \pm 1{,}4\ \mu\mu = r$.

Versuch 1. Zuerst wurde die rasche Koagulation des monodispersen Sols B_1 mit Teilchen von $141\ \mu\mu$ Durchmesser untersucht. Zu diesem Zweck wurden 17,5 ccm Sol $B_1 + 17{,}5$ ccm $H_2O + 5$ ccm $n/_1 CaCl_2$ gemischt. Die Koagulation wurde nach bestimmten Zeitintervallen mit 0,25 Proz. Gelatine unterbrochen, und die Teilchenzahlen wurden mit Hilfe des Ultramikroskops bestimmt.[2]) Die Resultate sind in der Tabelle 34 gegeben.

Die Zahlen dieser Tabelle 34 sind in bester Übereinstimmung mit den Resultaten der früheren Untersuchungen mit Goldsolen und bestätigen die M. v. Smoluchowskische Koagulationstheorie. Das Verhältnis

[1]) A. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 750 (1918).

[2]) Näheres über die Untersuchungsmethodik P. Tuorila, Kolloidchem. Beih **22**, 192 (1926).

$\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} = \frac{A_1}{\varrho}$ ist im Mittel 2,34, es liegt also zwischen 2 und 3, was sich schon aus den Untersuchungen ergab.

Tabelle 34.

Rasche Koagulation eines monodispersen Goldsols mit $18{,}8 \cdot 10^3$ Teilchen auf 1 ccm vom Durchmesser 141 $\mu\mu$.

$\nu_0 = 18{,}8 \cdot 10^8 \quad \eta = 0{,}012 \quad \Theta = 286^0 \quad \varrho = 70{,}4\,\mu\mu$.

t	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\frac{A_1}{\varrho}$
0	$18{,}8 \cdot 10^8 \pm 1{,}3 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	—
25	$14{,}7 \cdot 10^8 \pm 1{,}1 \cdot 10^8$	$15{,}2 \cdot 10^8$	2,78
50	$13{,}6 \cdot 10^8 \pm 1{,}0 \cdot 10^8$	$12{,}8 \cdot 10^8$	1,91
100	$9{,}3 \cdot 10^8 \pm 0{,}6 \cdot 10^8$	$9{,}7 \cdot 10^8$	2,55
200	$5{,}9 \cdot 10^8 \pm 0{,}5 \cdot 10^8$	$6{,}5 \cdot 10^8$	2,73
400	$5{,}0 \cdot 10^8 \pm 0{,}5 \cdot 10^8$	$4{,}0 \cdot 10^8$	1,72
			Im Mittel: 2,34

Nachdem wir jetzt den gewöhnlichen Koagulationsverlauf des monodispersen Sols B_1 kennen, soll untersucht werden, ob das Zentrifugieren einen Einfluß auf diesen Koagulationsverlauf hat. Um das zu prüfen, wurde der Versuch 2 durchgeführt.

Versuch 2. Es wurden das Sol B_1, Wasser und $CaCl_2$-Lösung in demselben Verhältnisse wie in Versuch 1 gemischt, und darauf wurde das Gemisch zentrifugiert. Das Zentrifugieren dauerte 60 Sekunden bei 3500 Umdrehungen in der Minute und einem Zentrifugenradius von etwa 10 cm. Nach dem Zentrifugieren wurde die Koagulation mit Gelatinelösung unterbrochen und die Teilchenzahl bestimmt. Die Koagulation wurde genau 100 Sekunden ($t = 100$) nach dem Koagulationsbeginn unterbrochen, und die Zahl der Teilchen betrug $\nu = 8{,}7 \cdot 10^8 \pm 0{,}6 \cdot 10^8$. Diese ist innerhalb der Versuchsfehler eben so groß wie bei der gewöhnlichen Koagulation $\nu = 9{,}3 \cdot 10^8$ (vgl. Tabelle 34). Das Zentrifugieren von 60 Sekunden mit einer Tourenzahl 3500 hat also keinen Einfluß auf die Koagulationsverhältnisse dieses monodispersen Sols gehabt. Dies stimmt überein mit der Schlußfolgerung, die wir schon früher gezogen haben, nämlich daß bei der Koagulation von monodispersen Systemen keine orthokinetischen Koagulationswirkungen zu beobachten sind.

Folgender Versuch 3 wurde gemacht, um zu untersuchen, wie unter gewöhnlichen Verhältnissen das durch Mischung der Sole A_1 und B_1 entstandene polydisperse System koaguliert.

Versuch 3. Zur Koagulation wurden 17,5 ccm Sol $B_1 + 17{,}5$ ccm Sol $A_1 + 5$ ccm $CaCl_2$ gemischt. Die Koagulation wurde, wie in Versuch 1, unterbrochen, und ebenso wurden die Teilchenzahlen bestimmt.

In der folgenden Tabelle 35 sind die Versuchsresultate gegeben. $\frac{A_1}{\varrho}$ ist nach der M. v. Smoluchowskischen Formel 5 berechnet. Dabei ist $\nu_0 = N_0 + n_0$ und $\nu = N + n$ gesetzt. $(N + n)_{ber.}$ ist nach der Formel 1 berechnet, wobei $\frac{A_1}{\varrho} = 2{,}46$ angenommen ist.

Tabelle 35.

Die rasche Koagulation eines polydispersen Systems mit zwei Teilchensorten, im Zahlenverhältnis $\frac{2{,}5 \cdot 10^8}{18{,}8 \cdot 10^8}$ und im Radienverhältnis $\frac{134}{70{,}4}$.

$\Theta = 286^0 \quad \eta = 0{,}012 \quad N_0 = 2{,}5 \cdot 10^8 \quad n_0 = 18{,}8 \cdot 10^8$

$R = 134\ \mu\mu \quad r = 70{,}4\ \mu\mu \quad \frac{R}{r} = 1{,}9.$

t	$(N+n)_{beob.}$	$(N+n)_{ber.}$	$\frac{A_1}{\varrho}$
0	$21{,}3 \cdot 10^8 \pm 1{,}5 \cdot 10^8$	$21{,}3 \cdot 10^8$	—
25	$17{,}4 \cdot 10^8 \pm 1{,}5 \cdot 10^8$	$16{,}7 \cdot 10^8$	1,98
46	$13{,}9 \cdot 10^8 \pm 1{,}5 \cdot 10^8$	$14{,}1 \cdot 15^8$	2,55
60	$12{,}9 \cdot 10^8 \pm 0{,}8 \cdot 10^8$	$12{,}8 \cdot 10^8$	2,38
100	$9{,}6 \cdot 10^8 \pm 0{,}8 \cdot 10^8$	$10{,}1 \cdot 10^8$	2,69
200	$6{,}2 \cdot 10^8 \pm 0{,}4 \cdot 10^8$	$6{,}6 \cdot 10^8$	2,68
			Im Mittel: 2,46

Dieser Versuch 3 zeigt, daß die polydispersen Systeme, in denen die Radien der großen Teilchen etwa 2 mal größer sind als die der kleinen Teilchen, ganz gleich wie die monodispersen Systeme nach M. v. Smoluchowski koagulieren. Dieses Resultat ist in bester Übereinstimmung mit der H. Müllerschen Theorie.

In den folgenden Versuchen wird nun geprüft, ob der in diesem polydispersen System beobachtete Koagulationsverlauf durch Zentrifugieren abgeändert werden kann.

Versuch 4. Für die Koagulation wurden Sole und Elektrolyt in demselben Verhältnis gemischt wie in Versuch 3. Darauf erfolgte das Zentrifugieren, und zwar durchschnittlich 12 Sekunden nach Koagulationsbeginn und mit 3500 Umdrehungen in der Minute. Die Koagulation wurde 46 Sekunden nach Koagulationsbeginn unterbrochen. Die Anzahl der

Teilchen im System betrug dann $10{,}6 \cdot 10^8 \pm 0{,}7 \cdot 10^8$. Diese Zahl ist kleiner als die entsprechende Zahl bei der Koagulation ohne Zentrifugieren ($13{,}9 \cdot 10^8$).

Die folgenden Versuche zeigen den Einfluß des langdauernden Zentrifugierens.

Versuch 5. Dieser Versuch wurde wie der vorangegangene angeordnet. Nur dauerte jetzt das Zentrifugieren 25 Sekunden, vom Koagulationsbeginn an gerechnet, und die Koagulation wurde erst nach 60 Sekunden unterbrochen. Die Zahl der Teilchen war dann:

$$(N + n) = 8{,}1 \cdot 10^8 \pm 0{,}6 \cdot 10^8,$$

also wieder kleiner als unter den gewöhnlichen Verhältnissen ($12{,}9 \cdot 10^8$).

Versuch 6. Auch dieser Versuch war analog den vorangegangenen angeordnet worden. Das Zentrifugieren dauerte 60 Sekunden, und die Koagulation wurde nach 100 Sekunden unterbrochen. Die Teilchenzahl war dann $\mathbf{6{,}7 \cdot 10^8} \pm 0{,}7 \cdot 10{,}^8$ (unter den gewöhnlichen Verhältnissen $9{,}6 \cdot 10^8$).

Nach den in diesem Kapitel dargelegten Prinzipien wurden mehrere Versuchsreihen mit verschiedenen Goldsolen durchgeführt. Eine Übersicht der dabei gewonnenen Resultate finden wir in der folgenden Tabelle 36 kurz zusammengefaßt.

Nach dieser Tabelle 36 verminderte sich bei allen Versuchen, in denen zentrifugiert wurde, die Zahl der Teilchen rascher, als bei den entsprechenden Versuchen mit gewöhnlicher Koagulation. Dieser Unterschied ist die Folge der orthokinetischen Koagulation, die beim Zentrifugieren zur Auswirkung kommt.

Die Untersuchungen mit Goldsolen haben also gezeigt, daß bei ihnen keine orthokinetische Koagulation unter den gewöhnlichen Verhältnissen eintritt. Erst beim Zentrifugieren entstehen Erscheinungen, die als orthokinetische Koagulation erklärt werden können.

Tabelle 36.

Eine Übersicht der Resultate der Untersuchungen mit Goldsolen.

(Vgl. S. 95.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Versuch Nr.	Anzahl der großen Teilchen N_0	Anzahl der kleinen Teilchen n_0	Radius der großen Teilchen in $\mu\mu$ R	Radius der kleinen Teilchen in $\mu\mu$ r	Perikinetische Koagulation nicht zentrifugiert		Zeit Sekunden t	Peri- und orthokinetische Koagulation zentrifugiert	Zentrifugieren mit einer Zentrifuge von etwa 10 cm Radius	
					$(N+n)_{beob.}$	$(N+n)_{ber.}$		$(N+n)_{beob.}$	Dauer in Sek.	Tourenzahl in der Min.
3 bis 6	$2{,}5 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	134	70,4	$(21{,}3 \pm 1{,}5) \cdot 10^8$	$21{,}3 \cdot 10^8$	0	$(21{,}3 \pm 1{,}5) \cdot 10^8$	—	—
3 und 4	$2{,}5 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	134	70,4	$(13{,}9 \pm 1{,}0) \cdot 10^8$	$14{,}1 \cdot 10^8$	46	$10{,}6 \pm 0{,}7) \cdot 10^8$	12	3500
3 „ 5	$2{,}5 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	134	70,4	$(12{,}9 \pm 0{,}8) \cdot 10^8$	$12{,}8 \cdot 10^8$	60	$8{,}1 \pm 0\,6 \cdot 10^8$	25	3500
3 „ 6	$2{.}5 \cdot 10^8$	$18{,}8 \cdot 10^8$	134	70,4	$(9{,}6 \pm 0{,}8) \cdot 10^8$	$10{,}1 \cdot 10^8$	100	$(6.7 \pm 0{,}7) \cdot 10^8$	60	3500
8 bis 11	$1{,}03 \cdot 10^8$	$19{,}25 \cdot 10^8$	189	67,9	$(20{,}3 \pm 1{,}4) \cdot 10^8$	$20\,3 \cdot 10^8$	0	$20.3 \pm 1.4 \cdot 10^8$	—	—
8 und 9	$1\,03 \cdot 10^8$	$19{,}25 \cdot 10^8$	189	67,9	$(12{,}8 \pm 1) \cdot 10^8$	$13{,}1 \cdot 10^8$	50	$10{,}2 \pm 0\,8 \cdot 10^8$	15	3500
8 „ 10	$1{,}03 \cdot 10^8$	$19\,25 \cdot 10^8$	189	67,9	$(12{,}3 \pm 0{,}9) \cdot 10^8$	$12.3 \cdot 10^8$	60	$7.5 \pm 0.5 \cdot 10^8$	20	3500
8 „ 11	$1.03 \cdot 10^8$	$19\,25 \cdot 10^8$	189	67,9	$(10{,}8 \pm 0{,}6) \cdot 10^8$	$10{,}8 \cdot 10^8$	80	$7{,}3 + 0\,6 \cdot 10^8$	30	3500
12 bis 14	$1{,}66 \cdot 10^8$	$208{,}2 \cdot 10^8$	217	28,1	$210.2 \cdot 10^8$	$210{,}2 \cdot 10^8$	0	$210.2 \cdot 10^8$	—	—
12 und 13	$1{,}66 \cdot 10^8$	$208{,}2 \cdot 10^8$	217	28,1	$(23{,}9 \pm 1{,}7) \cdot 10^8$	$24{,}0 \cdot 10^8$	78	$(21.0 \pm 1.5) \cdot 10^8$	20	2800
12 „ 14	$1\,66 \cdot 10^8$	$208{,}2 \cdot 10^8$	217	28,1	$(17{,}8 \pm 1.2) \cdot 10^8$	$19{,}2 \cdot 10^8$	100	$(15\,5 \pm 1\,0) \cdot 10^8$	30	3000
15 und 16	$1{,}2 \cdot 10^8$	$43{,}5 \cdot 10^8$	229	52,9	$44{,}7 \cdot 10^8$	$44{,}7 \cdot 10^8$	0	$44.7 \cdot 10^8$	—	—
15 „ 16	$1\,2 \cdot 10^8$	$43.5 \cdot 10^8$	229	52.9	$(10{,}9 \pm 1{,}0) \cdot 10^8$	$10{,}9 \cdot 10^8$	100	$5\,5 \pm 0{,}5) \cdot 10^8$	40	3000
17 und 18	$1.2 \cdot 10^8$	$1{,}282 \cdot 10^{12}$	229	6,25	$1.282 \cdot 10^{12}$	$1{,}282 \cdot 10^{12}$	0	$1.282 \cdot 10^{12}$	—	—
17 „ 18	$1\,2 \cdot 10^8$	$1\,282 \cdot 10^{12}$	229	6 25	$(9\,3 \pm 1{,}0) \cdot 10^8$	$11{,}1 \cdot 10^8$	100	$(2{,}1 \pm 1{,}0) \cdot 10^8$	40	3000

C. Einige Koagulations- und Sedimentationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der orthokinetischen Koagulation und den in dieser Arbeit entwickelten Betrachtungen.

I. Über die Bildung von Schichten in koagulierenden Suspensionen.

Über die Schichtenbildung sind viele Beobachtungen und Untersuchungen gemacht worden. Eingehende Literaturbesprechungen geben P. Ehrenberg, E. Hahn und O. Nolte.[1]) E. Ungerer[2]) diskutiert dieses Thema. Ebenso hat er die Untersuchungen von P. Ehrenberg, E. Hahn und O. Nolte fortgesetzt. Dies sind die neuesten Arbeiten über Schichtenbildung außer den Beobachtungen von R. Gallay.[3]) E. Ungerer schreibt folgendes über die Resultate der eigenen Untersuchungen (die Schlußfolgerungen sind von uns numeriert):

1. Als Bedingung für das Zustandekommen der Schichten muß Größe und Schwere der einzelnen Teilchen angesehen werden.
2. Jeder Schicht entspricht eine bestimmte Korngröße.
3. Die einzelnen Schichten zeigen sprunghafte Unterschiede in Gewicht und Größe.
4. Jede Schicht dehnt sich bis zum Boden des Gefäßes aus.
5. Die Trübung zwischen zwei Schichtenflächen ist von gleichmäßiger Konzentration.
6. Gleichbleibende Temperatur ist für die gute Ausbildung der Schichten von maßgebendem Einfluß.
7. Schichten bilden sich sowohl in elektrolythaltigen, als in elektrolytfreien Trübungen, doch dürfte ein hoher Gehalt an koagulierend wirkenden Elektrolyten ihre Bildung ausschließen.
8. Die einzelnen Schichten sinken, bzw. steigen mit gleichförmiger Geschwindigkeit. Aus der Geschwindigkeit des Fallens bzw. des Steigens läßt sich mit Hilfe der Stokesschen Gleichung die Teilchengröße der zu jeder Schichtenflüssigkeit gehörenden Teilchengruppe feststellen.
9. Es ist somit ein Mittel in die Hand gegeben, mit Hilfe der Schichten die Teilchengröße in feinen Suspensionen und Emulsionen in einfacher Weise zu berechnen.

Alle diese Schlußfolgerungen können gültig sein in ziemlich stabilen Systemen, wie sie Ungerer bearbeitet hat. Sind aber so viele Elektro-

[1]) Koll.-Zeitschr. **21**, 1 (1917).
[2]) Kolloidchem. Beih. **14**, 63 (1921).
[3]) Kolloidchem. Beih. **21**, 431 (1925).

lyte im System, daß es langsam oder rasch koaguliert, so können in diesem System,entgegen der Schlußfolgerung 7, doch Schichten entstehen. Wie im folgenden gezeigt wird, kann man für diese in koagulierenden Systemen entstehenden Schichten die Schlußfolgerungen 2, 4, 5, 8 und 9 nicht anwenden. Daß in koagulierenden konzentrierten Bodensuspensionen Schichten gebildet werden, hat unter anderen R. Gallay bereits beobachtet. Er hat auch bei mikroskopischen Untersuchungen konstatiert, daß die in den verschiedenen Schichten befindlichen Teilchen nicht gleich groß sind. Schon aus den Untersuchungsresultaten von R. Gallay geht hervor, daß die Schlußfolgerungen 2, 4, 7, 8 und 9 nicht mehr allgemeingültig sein können. Da in den Schichten verschieden große Teilchen vorkommen, ist es ohne weiteres verständlich, warum die Schlußfolgerung 2 nicht allgemeingültig sein kann. Daraus folgt aber, daß es auch nicht berechtigt ist, auf koagulierende Systeme mit variierenden Teilchengrößen die Schlußfolgerungen 8 und 9 anzuwenden.

Die Gesetze der Schichtenbildung in koagulierenden Suspensionen lassen sich vielleicht mit Hilfe der orthokinetischen Koagulationstheorie erklären. Deshalb soll für die Betrachtung ein System angenommen werden, in dem sich nur zwei Teilchensorten vorfinden, nämlich „große" Teilchen und „kleine" Teilchen. Wenn diese Teilchen nun gar nicht koagulieren, haben wir genau die Verhältnisse, unter denen E. Ungerer gearbeitet hat, und alle 9 Schlußfolgerungen, die er aus seinen Untersuchungen gezogen hat, müssen für dieses System offenbar gelten. Setzen wir aber diesem System so viel Elektrolyte zu, daß es orthokinetisch zu koagulieren beginnt, so werden wir folgendes beobachten können: Die kleinen Teilchen werden von den großen attrahiert. Die großen Teilchen sinken zunächst gleichmäßig rasch, später werden sie aber voraussichtlich beschleunigt schneller fallen, weil ihre Masse sich durch Anhaften kleiner Teilchen vergrößert hat. Da alle großen Teilchen gleich groß sind, muß sich zwischen den obersten, gleichmäßig fallenden, großen Teilchen und der darüber liegenden Flüssigkeit, in der sich keine großen, sondern nur noch kleine Teilchen befinden, eine scharfe Grenzfläche, also eine Schicht, bilden. In der oberhalb dieser Schicht befindlichen Flüssigkeit sollte die Menge der kleinen Teilchen kontinuierlich von oben nach unten abnehmen, weil die großen Teilchen in den untersten Schichten am längsten attrahierend gewirkt haben. Noch kleiner muß natürlich die Zahl der kleinen Teilchen in denjenigen Teilen des Systems sein, wo die großen Teilchen noch fallen, weil diese vom Koagulationsbeginn an ständig die kleinen Teilchen attrahiert haben. Daraus folgt aber, daß die Schlußfolgerung 4 von E. Ungerer in diesem System nicht

mehr gültig sein kann. Nach Schlußfolgerung 4 sollte sich nämlich jede Schicht bis zum Boden des Gefäßes ausdehnen. Da die Menge der kleinen Teilchen kontinuierlich von oben nach unten abnimmt und im untersten Teil des Systems sogar Null werden kann, dehnt sich die den kleinen Teilchen entsprechende Schicht nicht bis zum Boden des Gefäßes aus. Eine gute Veranschaulichung der Abnahme der Menge der kleinen Teilchen von oben nach unten gibt die Fig. 6. Die großen Quarzteilchen haben so stark orthokinetisch koagulierend gewirkt, daß die Flüssigkeit in den unteren Teilen des Meßzylinders ganz frei von den kleinen Teilchen wurde. In der obersten Schicht sind noch viele kleine Teilchen geblieben, die als weiße Trübung sichtbar sind. Unten sieht man die heruntergefallenen großen Teilchen (weißes Sediment aus Quarzpulver).[1])

Fig. 6.
Photographische Aufnahme über die Wirkung der orthokinetischen Koagulation.

Aber gewöhnlich gelingt es nur in speziellen Fällen, Verhältnisse hervorzubringen, wie sie Fig. 6 zeigt, weil die oberhalb der großen Teilchen befindlichen Flüssigkeitsniveaus rasch miteinander vermischt werden. Wegen dieser Vermischung nimmt jetzt die Menge der kleinen Teilchen nicht kontinuierlich von oben nach unten ab, sondern sie ist ganz gleichmäßig über die ganze Flüssigkeitsmenge oberhalb der großen Teilchen verteilt. In den obersten Schichten können sogar weniger kleine Teilchen sein als in den unteren, weil oben die kleinen Teilchen wegsedimentieren und weil die Vermischung in einer Richtung verläuft, bei der die leichtesten, also teilchenarmen Schichten der Flüssigkeit nach oben getrieben werden. Wir haben also ein zweiteiliges System mit einem oberen Teil mit praktisch gleichmäßig verteilten, zurückgebliebenen, kleinen Teilchen und einem unteren Teil mit gleichmäßig sinkenden großen Teilchen, die zahlreiche kleine Teilchen attrahieren. Durch eine ebene Grenzfläche unterscheiden sich diese zwei Teile scharf voneinander, d. h. es befindet sich eine Schicht im System.

Nun soll erklärt werden, warum sich im oberen Teil des Systems die verschiedenen Schichten sehr rasch miteinander vermischen. Die Ursache ist in den verschiedenen spezifischen Gewichten der verschiedenen Flüssigkeitsschichten zu suchen. Da die Menge der kleinen Teilchen

[1]) Ein ähnliches Phänomen wie in der Fig. 6 hat Sven Odén in seinen zahlreichen Versuchen beobachtet. Er berichtet auch, daß die unteren Schichten „leer" von Teilchen wurden bei Sedimentversuchen. Vgl. Koll.-Zeitschr. **26**, 113 (1920).

je Volumeneinheit ohne Vermischung sich kontinuierlich von oben nach unten verändert, muß sich auch das spezifische Gewicht des Systems kontinuierlich von oben nach unten verändern, vorausgesetzt, daß das spezifische Gewicht der Teilchen nicht dasselbe ist, wie dasjenige des Dispersionsmittels. Wenn die spezifischen Gewichte der Teilchen und des Dispersionsmittels gleich wären, würden die Teilchen nicht sinken oder steigen: wir hätten keine orthokinetische Koagulation im System. In den von uns untersuchten Quarz- und Tonsuspensionen war das spezifische Gewicht der Teilchen etwa 2,5mal größer als das des Dispersionsmittels (Wasser). Wenn in Flüssigkeiten verschiedene Schichten mit verschiedenen spezifischen Gewichten vorkommen, werden die schwersten infolge der Schwerkraft rasch sinken, und die leichtesten werden steigen. Da in unserem System die schwersten Teile oben und die leichtesten unten entstanden sind, müssen sie durch die Wirkung der Schwerkraft sehr rasch umgeordnet werden. Die gesamte Flüssigkeit wird rasch gemischt. Diese Vermischung kann sich nur in solchen Schichten vollziehen, aus denen die großen Teilchen schon weggefallen sind. Die Teile, wo die großen Teilchen noch fallen, sind spezifisch am schwersten, weil sie sowohl große Teilchen, an denen attrahierte kleine Teilchen haften, als auch freie kleine Teilchen enthalten, und weil das spezifische Gewicht der Flüssigkeit um so größer ist, je mehr Teilchen sich darin befinden.

Die Vermischung der verschiedenen Schichten beschränkt sich nur auf die oberen Teile des Systems. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß unsere Berechnung bei der Prüfung der orthokinetischen Koagulation sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmt. Die einzige Bedingung, die bei der Berechnung erfüllt werden muß, ist die genaue Kenntnis der durchschnittlichen Menge der kleinen Teilchen in den Schichten, aus denen die großen Teilchen schon ausgefallen sind. Die Berechnung ist also nicht davon abhängig, ob die verschiedenen Schichten gemischt werden oder nicht. Es ist nur notwendig, die Mengen der kleinen Teilchen zu kennen, die durchschnittlich nach dem Herunterfallen der großen Teilchen, also nach dem Aufhören der orthokinetischen Koagulation, zurückgeblieben sind. Die Vermischung der Flüssigkeit verschiedener Schichten findet um so schneller statt, je stärker sich das spezifische Gewicht von oben nach unten verändert. Es verändert sich sehr stark, wenn viele kleine Teilchen im System sind, und wenn die Wirkung der orthokinetischen Koagulation groß ist. Dann bleiben noch viele kleine Teilchen oben. Unten können sie dagegen alle schon verschwunden sein. Die rasche Vermischung in solchen Verhältnissen war bei Durchführung unserer Versuche sehr ausgesprochen und makroskopisch wahrnehmbar.

Ein ähnliches Phänomen konstatiert jeder, der sich mit Hilfe des Atterbergschen Schlämmzylinders bemüht, z. B. aus koagulierbaren Tonsuspensionen zwei Fraktionen auszuschlämmen, von denen die eine Teilchen von etwa 6 bis 10 μ Radius und die andere solche von etwa 1 bis 2 μ Radius aufweist. Von der feineren Fraktion nimmt man so viel, daß die Teilchen derselben in Elektrolytlösung praktisch in 20 Minuten und in Gegenwart von so viel Elektrolyten, daß das System rasch koaguliert, nicht sedimentieren. Diese Fraktion wird mit einer genügenden Menge der gröberen Fraktion gemischt und koaguliert. Man beobachtet dann, daß die Flüssigkeit, wenn die großen Teilchen einige Zentimeter gefallen sind, über ihrer Grenzfläche sehr wenige kleine Teilchen enthält und nach längerer Zeit, d. h. nach einer länger dauernden Wirkung der orthokinetischen Koagulation, sogar durchsichtig wie Wasser wird. Aber etwas oberhalb dieser engen Zone sieht man, daß rauchwolkenähnliche Gebilde rasch den herunterfallenden großen Teilchen folgen. Diese Gebilde sind nichts anderes als die Flüssigkeit der oberen Teile des Systems, welche noch zahlreiche kleine Teilchen enthält und deswegen, rasch der Schwerkraft folgend, in die leichtere, weniger kleine Teilchen enthaltende untere Flüssigkeit getrieben wird. Diese Erscheinung haben wir bei Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen ausnahmslos beobachten können.

Wenn das spezifische Gewicht von oben nach unten sich nur sehr wenig verändert, erfolgt die Vermischung der verschiedenen Schichten viel langsamer. Dies kann in äußerst verdünnten Systemen vorkommen. Auf diese Verhältnisse und die daraus hervorgehenden Schlußfolgerungen werden wir bald zurückkommen.

An Hand einiger Beispiele soll nun gezeigt werden, daß die Vermischung der Flüssigkeit verschiedener Schichten auf die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zurückzuführen ist. Die von uns besprochenen Verhältnisse können künstlich hergestellt werden, indem man in einem Meßzylinder vorsichtig etwas Tonsuspension auf reines Wasser schichtet. In wenigen Minuten wird die überschichtete Suspension gesunken sein. Dieses Herunterfallen der Suspension entspricht nicht der Fallgeschwindigkeit der Teilchen. So können wir Suspensionen mit Teilchen unter 1 μ Durchmesser verwenden und können trotzdem konstatieren, daß der Fall nur etwa 5 Minuten dauert. Auf Grund der Fallgeschwindigkeit der Teilchen sollte er mehrere Tage dauern. Die Suspension sinkt um so rascher, je konzentrierter sie ist, also je höher ihr spezifisches Gewicht ist. Auch sehr verdünnte Suspensionen können ziemlich rasch fallen. Hier könnte der Einwand erhoben werden, daß

beim noch so vorsichtigen Schichten die der Suspension stets entgegenwirkenden Strömungen die Teilchen nach unten treiben. Aus anderen Versuchen wird aber ersichtlich, daß die Erscheinung auf die Verhältnisse der spezifischen Gewichte zurückzuführen ist. Wenn die Tonsuspension über eine Elektrolytlösung geschichtet wird, z. B. über $CaCl_2$-Lösung, deren spezifisches Gewicht dasjenige der Suspension übersteigt, so wird die Suspension nicht fallen. Es bildet sich eine scharfe Grenzfläche zwischen Lösung und Suspension. Es dauert Stunden, bevor die Teilchen heruntergefallen sind, vorausgesetzt, daß die Konzentration der Suspension klein ist. Auch wenn die Teilchen bei Gegenwart des Koagulators $CaCl_2$ aggregieren und größer werden, bleiben die Teilchenradien doch so klein, daß sie stets nur sehr langsam sinken.

Nun soll mit Hilfe der orthokinetischen Koagulation die Schichtenbildung in koagulierenden, polydispersen Systemen erklärt werden. Schon Thoulet[1]) beobachtete, daß die Bildung von Schichten von der Konzentration der Suspensionen abhängig ist. Er sah die Ursache der Bildung der Schichten in einer Hemmung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen durch Gegenströmungen, die der Fall der Teilchen selbst verursacht und die zuletzt zu einem Gleichgewichtszustand und zur Schichtenbildung führen. Entgegen der Ansicht des vorher genannten Forschers stellte W. R. Williams[2]) fest, daß die Strömungen die Schichten zum Verschwinden bringen. Inwieweit die beiden genannten Wirkungen auch zur Bildung der Schichten führen können, ist von uns nicht untersucht worden. Dagegen ist sicher, daß die orthokinetische Koagulation in polydispersen Systemen Schichtungen verursachen kann und daß diese stark von der Konzentration des Systems abhängig sind.

Der Hautraum B_0 in unserer Formel ist direkt der Menge der großen Teilchen und bei polydispersen Systemen direkt der Teilchenkonzentration proportional, weil ein Teil dieser Teilchen als „große" Teilchen wirkt (siehe die Betrachtungen auf S. 77). Der Hautraum B_0 steht in unseren Formeln im Exponent. Dies bedeutet, daß sich beim Größerwerden von B_0 die attrahierte Menge der kleinen Teilchen sehr schnell vergrößert und daß die zurückgebliebene Menge der kleinen Teilchen rasch abnimmt. Wenn der Hautraum sehr klein, also wenn die Menge der Teilchen je Volumeneinheit sehr klein ist, werden praktisch keine kleinen Teilchen mitgerissen. (Vgl. die Resultate in Tabelle 27 und ihre Diskussion auf S. 82—83.) Bei höheren Teilchenkonzentrationen und bei sehr großem Hautraum ist die zurückgebliebene Menge kleiner Teilchen

[1]) J. Thoulet, Ann. des mines **19**, 35 (1883).
[2]) W. R. Williams, Forschungen a. Geb. d. gr. Phys. **18**. 257 1895.

immer gleich unabhängig von der Anfangskonzentration. Dies ist schon deutlich aus den Zahlen von Tabelle 27 ersichtlich. Obgleich die Gesamtmenge der Teilchen bei verschiedenen Versuchen 8,8, 17,6, 35,3 und 70,6 g auf 1 Liter betrug, wurden je Liter 0,996, 0,989, 0,999 und 1,092 zurückgebliebene kleine Teilchen beobachtet, wobei die berechneten Mengen damit übereinstimmend 0,981, 0,983, 0,983, 0,983 g je Liter ergaben. Dies ist erklärlich, da in der Formel 42 der Quotient $\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}$ angenähert gleich 1 wird, wenn y sehr groß ist. Es bedeutet, daß in zwei verschiedenen Systemen, in denen die Teilchenkonzentration um das Zweifache variiert, die zurückgebliebene Menge der kleinen Teilchen in beiden Fällen dennoch gleichbleibt. Wenn aber stets gleich viele kleine Teilchen zurückbleiben, wobei aber die Menge der großen Teilchen variiert und sehr groß werden kann, folgt daraus, daß die gesamte Menge der großen Teilchen die der kleinen vielfach übersteigen kann. Dann muß ein sehr deutlicher Unterschied im Aussehen der verschiedenen Teile des Systems bemerkbar werden. Die überlagernde Flüssigkeit mit zurückgebliebenen kleinen Teilchen läßt sich deutlich von den herunterfallenden großen Teilchen und den davon attrahierten kleinen Teilchen unterscheiden. Wie sich aus dem Vorhergesagten ergibt, wird dieser Unterschied um so deutlicher, je größer die Gesamtmenge der Teilchen im System ist. In sehr konzentrierter Suspension wird dieser Unterschied sehr deutlich und scharf sein. Es bildet sich also eine deutliche, scharfe Schicht.

In konzentrierten polydispersen Suspensionen werden die meisten kleineren Teilchen von denen mit kritischer Radiengröße (vgl. S. 72) attrahiert. Diese wirken also als große Teilchen. Alle kleineren Teilchen kann man zu den „kleinen" Teilchen zählen. Daß diese Schichtenbildung den Gesetzen der orthokinetischen Koagulation folgen muß, ergibt sich schon aus den Zahlen der Tabelle 27. Die zurückgebliebenen Mengen kleiner Teilchen folgen genau den Gesetzen der orthokinetischen Koagulation. In dieser Versuchsanordnung bildeten sich keine Schichten, wenn das Gesamtgewicht der Teilchen zwischen 0,275 und 35,3 g variierte. Dagegen entstand eine sehr deutliche, scharf begrenzte Schicht, wenn die Gesamtmenge noch größer war, z. B. 70,6 g je Liter, betrug. Alle Versuche mit noch größeren Teilchenmengen zeigten Schichtenbildung. Diese Versuchsresultate konnten wir aber nicht in die Tabelle 27 einreihen, weil die Schichten deutlich langsamer fielen, als in den Versuchen mit geringeren Konzentrationen. Bei sehr hoher Konzentration wird offenbar infolge der Viskosität des Systems

und anderer Störungen die freie Fallbewegung der Teilchen behindert. Dies haben wir in allen sehr konzentrierten Suspensionen beobachtet. In koagulierenden Ton- sowie Quarzsuspensionen wurde auch Schichtenbildung wahrgenommen, und zwar nicht in sehr verdünnten, wohl aber in konzentrierteren Systemen. Wenn die Menge des Tones 30 g je Liter überstieg, bildeten sich immer Schichten während der raschen Koagulation. Daß sich bei Tonsuspensionen schon bei geringer Konzentration (30 g je Liter) Schichten bilden, bei Quarzsuspensionen erst bei höherer Konzentration (70 g je Liter), läßt sich dadurch erklären, daß die mitreißende Wirkung und der Hautraum „y" für die von uns untersuchten Tonsuspensionen verhältnismäßig viel größer war als bei Quarzsuspensionen. Die zurückgebliebenen Mengen kleiner Teilchen wurden bei polydispersen Tonsuspensionen nicht bestimmt. Dagegen geschah dies bei einer Graphitsuspension, und zwar in der gleichen Versuchsanordnung wie für die Zahlen der Tabelle 27.

Die Flüssigkeitsproben zur Bestimmung der Graphitmengen wurden in Porzellanschalen auf dem Sandbad eingedampft, der Rückstand bei 200° C getrocknet und gewogen. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle 37 ersichtlich.

Tabelle 37.

Versuche mit einer polydispersen Graphitsuspension zur Prüfung der Gültigkeit der Formel 41 und zur Erklärung der Schichtenbildung.

Gesamtmenge der zu den Versuchen verwendeten Graphitteilchen in Grammen auf 1 Liter	Durchschnittliche Menge der Graphitteilchen zwischen den Höhen 18 und 4,5 cm, nach einer Sedimentationsdauer von 11 Minuten in 0,5 n HCl-Lösung			$\frac{1-e^{-y}}{1-e^{-2y}}$	y		Schichtenbildung
	Σm_0	Σm_H					
	ber.	ber.	beob.		ber.	beob.	
0,46	0,40	0,32	0,32	$\frac{0,32}{0,52} = 0,615$	0,46	0,44	keine
0,92	0,80	0,52	0,53	$\frac{0,52}{0,74} = 0,703$	0,86	0,88	„
1,84	1,6	0,74	0,75	—	—	1,76	„
3,68	3,2	0,90	0,89	—	—	3,52	„
7,36	6,4	0,86	0,91	—	—	7,04	„
14,72	12,8	0,93	0,91	—	—	14,08	„
29,44	25,6	0,98	0,91	—	—	28,16	deutlich
58,88	51,2	0,90	0,91	—	—	56,32	„
117,76	102,4	0,99	0,91	—	—	112,64	„

Die Berechnungen erfolgten wie in Tabelle 27. Wie ersichtlich, stimmen die berechneten und beobachteten zurückgebliebenen Mengen sehr gut miteinander überein. In Übereinstimmung mit der hier gegebenen Erklärung wurden keine Schichten beobachtet, solange die Gesamtmenge der Teilchen weniger als 14,72 g betrug. Bei Verwendung von größeren Mengen 29,4 g, 58,9 g, 117,8 g ließ sich eine sehr deutliche Schichtenbildung beobachten.

Alle erwähnten Resultate sind mit rasch koagulierenden Systemen erhalten worden. In gleicher Weise können aber auch in langsam koagulierenden Systemen Schichten entstehen. Nur benötigt dies mehr Zeit, weil die Wirkung der Koagulation und der Wert von B_0 kleiner sind. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung konnte R. Gallay bei langsam koagulierender Tonsuspension Schichtenbildung beobachten.[1]) Die Zeit, die vom Beginn der Koagulation an bis zur Bildung der Schichten verstrich, war um so länger, je langsamer das System koagulierte.

Ein weiterer Punkt betr. die Bildung von Schichten soll hier noch diskutiert werden. Er betrifft die Beobachtung von C. Barus[2]), nach der die Trübung unter der Schichtfläche bis zur nächsten Fläche abnimmt. E. Ungerer[3]) hat ebenfalls diese Erscheinung beobachtet, und zwar in Schichtenflüssigkeiten besonders feiner und verdünnter Suspensionen. Wie wir bald erfahren werden, ist es sehr wichtig, daß das Phänomen in sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht. E. Ungerer hat versucht, diese Erscheinung so zu erklären, daß er eine Schattenwirkung der Schichtfläche annahm, die der unter der Trennungsfläche befindlichen Trübung bis zu einer gewissen Tiefe ein dunkleres Aussehen verleihen soll. Diese Erklärung können wir nicht als sehr glücklich bezeichnen, trotzdem E. Ungerer Versuchsresultate angibt, die seine Auffassung bestätigen sollen. Mit Hilfe einer Pipette hatte er Flüssigkeit oberhalb und unterhalb der Trennungslinie entnommen, um die Teilchenzahlen und Mengen zu bestimmen. Da aus den Resultaten keine Unterschiede ersichtlich waren, schloß er auf eine gleichmäßige Zusammensetzung der Schicht. Wir glauben aber, daß trotz sorgfältigster Arbeit die Vermischung der verschiedenen Schichten beim Abhebern der Flüssigkeit mittelst einer Pipette kaum zu vermeiden ist. Deshalb bekam man nicht genau die Probe, die man wünschte. Dazu kommt, daß es schwer fällt, Unterschiede von Teilchengehalten in Flüssigkeiten nachzuweisen, in denen nur einige Milligramme Teilchen (2 und 8) je Liter vorhanden

[1]) Kolloidchem. Beih. **21**, 431 (1925).
[2]) C. Barus, Koll.-Zeitschr. **9**, 14 (1911).
[3]) Loc. cit. S. 97.

sind. Die Teilchenzahlen sind nicht direkt vergleichbar, weil nicht allein sie das Aussehen der Trübung beeinflussen, sondern auch die Teilchenradien. Wir beobachteten auch, daß in verdünnten Ton- und Quarzsuspensionen mit sehr kleinen Teilchen die Trübung von der unteren Schichtfläche bis zur nächsten Fläche abnimmt. Wir haben solche Systeme in verschiedenen Richtungen mit einer elektrischen Lampe beleuchtet, und es ergab sich, daß die Abnahme der Trübung nicht als eine Schattenwirkung zu betrachten ist, sondern wirklich existiert. Einer verschiedenen Lichtdurchlässigkeit an verschiedenen Stellen entspricht offenbar eine verschiedene Teilchenmenge.

Auf Grund der in dieser Arbeit aufgestellten Betrachtungen läßt sich eine wahrscheinlich genügende Erklärung der besprochenen Erscheinung aufstellen. Es könnte sich um eine Art sehr langsamer Koagulation handeln, die erst im Laufe einiger Tage (Zeit zur Bildung der Schichten) die Teilchenzahl um einige Prozent erniedrigt. Dies würde Systemen entsprechen, die nur einige Wochen oder Monate stabil sind. Kommt nun ein großes Teilchen in Berührung mit kleineren, so können einige dieser Berührungen zur Teilchenvereinigung führen. Es werden natürlich um so mehr kleine Teilchen an ein großes Teilchen anhaften, je längere Zeit das große Teilchen im System gewesen ist, also je mehr Berührungen stattgefunden haben. Weil nun das große Teilchen vor seinem Herausfallen nur sehr kurze Zeit in den obersten Schichten verblieb, werden nur sehr wenige kleine Teilchen aus dieser Schicht attrahiert und niedergerissen. Je weiter man nach unten geht, um so mehr kleine Teilchen werden attrahiert. Deshalb nimmt die Menge der kleinen Teilchen von oben nach unten kontinuierlich ab, eben wie es in den besprochenen Schichten beobachtet worden ist. Da das System äußerst verdünnt und die Wirkung der langsamen Koagulation sehr gering ist, verändert sich das spezifische Gewicht von oben nach unten nur äußerst wenig. Die Unterschiede der spezifischen Gewichte sind so klein, daß sie keine Vermischung der Flüssigkeit aus verschiedenen Höhen verursachen können, wie dies bei konzentrierteren und rasch koagulierenden Systemen der Fall ist.

Es ist noch denkbar, daß in Systemen, in denen mehrere Sorten von Teilchen verschiedener Größe vorkommen, sich mehrere Schichten nacheinander in der eben dargestellten Weise bilden.

Die Entstehung solcher Fälle läßt sich mit Hilfe der Formel 27 berechnen. Diese gibt ja angenähert die Menge der in der Flüssigkeit zurückgebliebenen kleinen Teilchen nach dem Herunterfallen der großen Teilchen. Durch Auswahl von geeigneten Radiengrößen und

Teilchenmengen kann das gewünschte Resultat erreicht werden. Dabei ist zu beachten, daß die Formel 27 auch dann angenähert gilt, wenn auch nur perikinetische Koagulation im System wirkt (vgl. S. 52 und Formel 33).

Inwieweit die hier entwickelte Betrachtungsart zur Erklärung von anderen periodischen Änderungen, die nicht in Suspensionen vorzukommen brauchen (z. B. Liesegangsche Ringe), anwendbar wäre, ist nicht untersucht worden.

II. Autokatalytischer Koagulationsverlauf.

Die Resultate vieler experimenteller Untersuchungen über die Flockung kolloider Systeme und Suspensionen deuten auf ein autokatalytisches Verhalten dieses Vorganges hin. Die Wirkung der Koagulation ist am Anfang sehr klein und kaum nachweisbar. Nach einiger Zeit nimmt die Wirkung jedoch stark zu; am Ende der Flockung sind die Veränderungen im System wieder geringer. Trägt man z. B. die ausgeflockte Menge als Ordinate und die Zeit als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so entsteht eine Kurve von deutlich S-förmigem Gepräge. Wie schon in der Anleitung erklärt worden ist, stimmt dieses Verhalten nicht mit der M. v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie überein. M. v. Smoluchowski führt die Entstehung dieser S-förmigen Kurven auf die Einwirkung von Nebenumständen, nicht aber auf die eigentliche Koagulation zurück. Als ein solcher Nebenumstand kann sicherlich das Rühren der Systeme betrachtet werden. Ferner erhält man S-förmige Kurven, wenn man die Koagulation viskosimetrisch verfolgt, was darauf zurückzuführen ist, daß größere Teilchenaggregate verhältnismäßig mehr Wasser einschließen als die kleineren. Daraus folgt, daß sehr voluminöse, große Aggregate in hohem Maße die Zähigkeit des Systems ändern, wenn sie einige Zeit nach Koagulationsbeginn gebildet werden.[1])

Trotz dieser schwerwiegenden Einwände gegen einen autokatalytischen Verlauf ist H. Freundlich der Meinung, daß es noch nicht endgültig erwiesen ist, ob nicht die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation selbst auch unter gewissen Bedingungen ein autokatalytisches Gepräge hat. Da er in seinem Buche „Kapillarchemie“[2]) eine Übersicht vieler Beobachtungen gibt, in denen er eine Bestätigung

[1]) Vgl. M v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 157ff. (1918).

[2]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie (2. Aufl. 1922), 604—620.

seiner Auffassung finden kann, diskutieren wir hier diese Beobachtungen nicht näher. Es sei nur zu den Gründen, die nach H. Freundlich auf einen autokatalytischen Koagulationsverlauf hindeuten, noch ein möglicher hinzugefügt. Ein solcher wäre die Wirkung der orthokinetischen Koagulation. Dies tritt besonders bei der Koagulation konzentrierterer Sole aller Suspensionen hervor. Hier ist Übereinstimmung mit der Auffassung H. Freundlichs. Er betont nämlich, daß diese autokatalytische Wirkung nur in konzentrierteren Solen nachzuweisen sei, jedoch nicht in verdünnten, wie sie beim Auszählverfahren unter dem Ultramikroskop verwendet werden, weil bei den konzentrierteren auch hinreichend große Vielfachteilchen entstehen. Die Wirkung der orthokinetischen Koagulation ist ja auch in hohem Maße von der Teilchenmenge je Volumeneinheit abhängig („x" im Exponent der Formeln ist angenähert proportional zur Menge der großen Teilchen). Wir nehmen an, daß sich im System nur einige große und sehr viele kleine Teilchen befinden. Die Gesamtmasse der großen Teilchen ist also viel kleiner angenommen als die der kleinen. Zuerst muß im System die orthokinetische Koagulationswirkung sehr klein sein. Sie wird aber um so größer, je mehr kleine Teilchen den großen anhaften, weil die Wirkung der großen Teilchen in vielen Fällen proportional ihrer Masse ist. Die Gleichung 16 kann diese Verhältnisse annähernd veranschaulichen. Sie ergibt S-förmige Koagulationskurven, und zwar solche, wie man sie beobachtet, wenn das Verhältnis der Gesamtmengen der Massen der kleinen und großen Teilchen V_n groß und die koagulierende Wirkung der großen Teilchen (und also ihre Menge) klein ist. Die folgende Berechnung zeigt es. Dabei ist angenommen: $n_0 = 100$; $V_n = 50$; $B_0 = 0{,}001$. Die in der folgenden Zusammenstellung gegebenen Zahlen sind nach der auf S. 39 beschriebenen Methode berechnet. Graphisch dargestellt ergibt sich aus diesen Zahlen eine typische S-förmige Koagulationskurve (vgl. Fig. 7).

t	n	t*	n
0	100	80	48,5
10	99	90	37
20	97	100	24,5
30	93,5	110	15
40	88,5	120	9
50	82	130	6
60	72,5	150	3

Solche Verhältnisse könnten auch in konzentrierten, feindispersen Systemen entstehen. Sie müßten zuerst perikinetisch koagulieren. Dadurch könnten jedoch nach einiger Zeit „große Teilchen" entstehen,

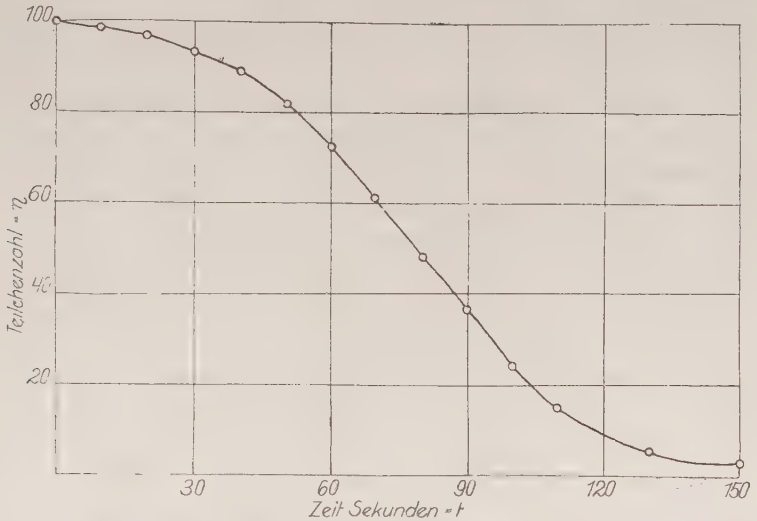

Fig. 7. Eine S-förmige Koagulation — Zeitkurve, berechnet nach den Formeln für orthokinetische Koagulation.

die schon orthokinetisch koagulierend wirken könnten. Diese Wirkung müßte nach einiger Zeit stark zunehmen, weil die Masse und die Zahl von großen Teilchen (wegen der perikinetischen Koagulation) wachsen würde. Es wäre eine S-förmige Koagulationskurve zu erwarten.

D. Diskussion der Wirkungen der orthokinetischen Koagulation bei der Durchführung der mechanischen Bodenanalyse.

I. Allgemeine Betrachtung.

Auf der vierten Internationalen Konferenz für Bodenkunde (Pedologie) in Rom 1924 wurde über die Vorbereitungsmethoden des Bodens für die mechanische Bodenanalyse diskutiert. Wie aus den mir von Herrn Dr. E. Scherf freundlichst zur Verfügung gestellten Abschriften[1]) der Sitzungsprotokolle hervorgeht, wurde unter anderem die Ansicht geäußert, daß nur solche Vorbereitungsmethoden gebraucht werden sollen, die für alle Böden allgemein anwendbar sind. Höchstens wurden zwei Methoden zugelassen, eine für besonders salz- und kalkhaltige Böden

[1]) Noch nicht erschienen.

und eine für weniger kalkhaltige Böden. Dagegen war G. Wiegner der Auffassung, daß sich keine allgemeingültigen und für alle Fälle anwendbaren Methoden für die Vorbereitung der Bodenproben zur Analyse aufstellen lassen.

Die Aufschlämmung des Bodens muß nach ihm als ein dispersoidchemisches Problem betrachtet werden. Bei der Aufschlämmung müssen die Bodenteilchen ein bestimmtes elektrokinetisches Potential haben, das das kritische übersteigt, weil sie sonst koagulieren. Die Aufladung der Bodenteilchen auf dieses Potential ist ein schwieriges Problem, und vielleicht kann jede Bodenprobe eine verschiedene Behandlung erfordern. In elektrolytarmen Böden gelingt das Aufladen vielleicht leicht, in elektrolythaltigen dagegen ist dies eine schwere Aufgabe. Dieser Auffassung G. Wiegners müssen wir vollkommen beipflichten. Solange das Potential der Bodenteilchen das kritische Potential nicht übersteigt, können jene orthokinetisch koagulieren. Diese Koagulationsverhältnisse und ihr Einfluß auf die Durchführung der mechanischen Bodenanalyse werden hier diskutiert. In Bodensuspensionen folgt die Koagulation hauptsächlich den Gesetzen der orthokinetischen Koagulation, weil die Suspensionen manchmal grobdispers und konzentriert sind und große, schnell fallende Teilchen haben. Die Teilchenzahlen sind manchmal so klein, daß die perikinetische Koagulation nicht wirken kann (vgl. die Diskussion der H. Müllerschen und M. v. Smoluchowskischen Koagulationstheorien). Es können auch so viele Teilchen im System vorkommen, daß sie auch perikinetisch koagulieren; dies sind die kleinsten Teilchen der Suspension. Manchmal ist jedoch die prozentuale Menge dieser perikinetisch koagulierenden Teilchen im System sehr klein. Daraus folgt, daß die Gesetze der orthokinetischen Koagulation bei der Bestimmung der Teilchenmengen überwiegend wirksam sind. Dabei ist noch zu beachten, daß auch die orthokinetische Koagulation auf die kleinen perikinetisch koagulierenden Teilchen wirkt. Bei der Bestimmung der Teilchenmengen (nicht der Teilchenzahlen) ist manchmal die gleiche Formel anwendbar, ungeachtet, ob das System orthokinetisch oder auch peri- und orthokinetisch koaguliert (vgl. S. 52). Wenn eine Schlämmanalyse mit einer koagulierenden Bodensuspension durchgeführt wird, erhält man nicht die richtige Verteilung der verschiedenen Teilchensorten, sondern nur die Resultante aus der Sedimentation und der Koagulation. Diese Resultante kann sehr stark, d. h. um Hunderte von Prozenten von der wirklichen oder richtigen Verteilungskurve abweichen. Da die Kenntnis der Größe dieser Abweichungen wichtig ist, werden anschließend die auf diese Größe einwirkenden Faktoren näher

diskutiert. Wie schon erwähnt, ist der Elektrolytgehalt des Systems oder das elektrokinetische Potential der Teilchen ein solcher Faktor. Wenn der Elektrolytgehalt des Systems sehr klein ist und das elektrokinetische Potential das kritische Potential übersteigt, koaguliert das System nicht; es werden keine kleineren Teilchen mit den größeren heruntergerissen. In solchen Verhältnissen wird die Verteilungskurve der Schlämmanalyse richtig sein. Suspensionen ausgewaschener Böden, sowie vielleicht auch solche von sehr elektrolytarmen Podsol-Böden können so wenig Elektrolyte enthalten, daß das Potential der Teilchen das kritische Potential übersteigt. Bei solchen Böden gibt die Schlämmanalyse richtige Verteilungskurven. Wenn keine Koagulation vorliegt, also wenn die großen Teilchen die kleinen nicht mit sich herunterreißen, soll das Resultat der Schlämmanalyse unabhängig von der Konzentration der Suspension und von der Fallhöhe sein (falls man nicht so hohe Konzentrationen auswählt, daß die freie Fallbewegung wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen verändert wird). Diese Schlußfolgerung ist durch die Versuche von Sven Odén[1]), G. Wiegner[2]) und R. Gallay[3]) bestätigt worden. Aus den Untersuchungen von R. Gallay sei erwähnt, daß er sowohl in einer Suspension mit 30 g, als auch in einer solchen mit 60 g ausgewaschenen Bodens je Liter genau die gleichen prozentualen Sedimentationskurven (bestimmt mit Hilfe des Wiegnerschen Schlämmapparates) beobachtet hat. Hingegen sedimentierte das System in höheren Konzentrationen schon rascher als in kleineren Konzentrationen, wenn die Bodenmenge 120 g je Liter erreichte. Diese Abweichung hat ihre Ursache vielleicht schon in der Wirkung der orthokinetischen Koagulation. Diese Wirkung steigt ja mit der Konzentration der Suspensionen, und vielleicht ist sie für Mengen von 30 und 60 g je Liter noch nicht nachweisbar, aber wohl für Mengen von 120 g. Die Abweichung könnte auch so erklärt werden, daß die Elektrolytmenge, die mit dem Boden in die Suspension gebracht wurde, erst bei Zusatz von 120 g Boden je Liter das Potential der Teilchen unter das kritische Potential erniedrigt. Da der Beweis für die Richtigkeit der eben dargelegten Ansichten von großer Wichtigkeit ist, wurde eine besondere Versuchsreihe durchgeführt, und zwar mit verschiedenen konzentrierten Quarzsuspensionen in Wasser. Die hierzu verwendeten Quarzpräparate waren besonders gereinigt („zur Analyse"), und die Teilchen in Suspension hatten ein sehr hohes elektrokinetisches Potential (70 ± 3 Millivolt). Die Sedimentationskurven dieser Suspension

[1]) Sven Odén, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 256—311 (1915).
[2]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 59—66 (1918).
[3]) R. Gallay, Kolloidchem. Beih. **21**, 431 (1925).

wurden in verschiedenen Konzentrationen mit dem G. Wiegnerschen Schlämmapparat bestimmt. Folgende Tabelle 38 gibt die Resultate an:

Tabelle 38.

Sedimentation einer Quarzsuspension in verschiedenen Konzentrationen.

Zeit vom Beginn der Sedimentation an in Minuten	Menge der Quarzteilchen in der Suspension in Grammen je Liter (durchschnittlich) in einer 70 cm dicken Flüssigkeitsschicht. V-Z = Verhältniszahl.											
	Menge	V-Z	Menge	V-Z	Menge	V-Z	Menge	V-Z	Menge	V-Z	Menge	V-Z
0	21,5	0,997	43,2	2,0	64,0	2,97	85,6	3,985	107,6	4,97	151,0	7,0
1	16,4	1,03	33,3	2,11	49,5	3,12	67,0	4,22	78,4	4,94	111,0	7,0
3	13,8	1,10	24,7	1,98	39,0	3,12	51,4	4,12	60,9	4,88	87,4	7,0
5	11,7	1,05	21,8	1,96	33,2	2,99	43,5	3,92	53,1	4,78	77,8	7,0
10	9,4	1,07	17,3	1,97	26,9	3,07	35,3	4,03	43,0	4,91	61,4	7,0
20	7,5	1,10	14,1	2,07	21,6	3,22	28,2	4,14	34,5	5,06	47,2	7,0
30	6,6	1,10	11,8	1,97	19,0	3,15	24,5	4,08	30,2	5,03	42,0	7,0
40	5,9	1,05	10,4	1,86	17,2	3,07	22,2	3,97	27,1	4,84	39,2	7,0
50	5,2	1,00	9,5	1,83	16,0	3,08	21,0	4,04	25,5	4,91	36,4	7,0
60	4,7	0,96	9,3	1,90	14,6	2,99	19,6	4,01	24,3	4,98	34,2	7,0

Aus den Zahlen der Tabelle 38 ist ersichtlich, daß die relativen Teilchenmengen über die ganze Sedimentationszeit und für jede Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Danach erhält man bei hochgeladenen Quarzsuspensionen sowohl in sehr konzentrierten Suspensionen (151 g Quarz je Liter) als auch in verdünnten (21,5 g je Liter) genau dieselben Verteilungskurven. Wenn das System so viele Elektrolyte enthält, daß das elektrokinetische Potential der Teilchen unter das kritische Potential erniedrigt ist, bekommen wir, wie erwähnt, bei der Schlämmanalyse nicht die richtige Verteilungskurve, sondern die Resultante aus den Wirkungen der Sedimentation und der orthokinetischen Koagulation. Die Wirkung der Koagulation ist um so größer, je mehr Elektrolyte vorhanden sind, also je niedriger das elektrokinetische Potential ist. Zur Veranschaulichung des Einflusses des Variierens der Teilchenmenge je Volumeinheit und der Fallhöhe in solchen koagulierenden Systemen kann die Annäherungsformel 27 verwendet werden:

$$\Sigma m_H = \frac{\Sigma m_0}{xt}(1 - e^{-ixt}).$$

Danach ist die mit den großen Teilchen heruntergerissene Menge kleiner Teilchen vom Produkt xt abhängig und um so größer, je größer

das Produkt ist. Da x proportional der Konzentration ist, muß es für sehr verdünnte Suspensionen sehr klein sein. Bei einem sehr kleinen x sind auch das Produkt xt und die mit den großen Teilchen heruntergefallene Menge kleiner Teilchen sehr klein (vgl. Resultate auf Seite 67). Bei einem kleinen t wird das Produkt xt ebenfalls klein. Einem kleinen t (Zeit, während welcher die Teilchen im Schlämmapparat fallen) entspricht eine kurze Fallhöhe.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß, wenn es auch nicht gelungen ist, die Bodenteilchen über das kritische Potential aufzuladen, dennoch der störende Einfluß der Koagulation bei der Schlämmanalyse stark vermindert werden kann, wenn man die Sedimentation sehr verdünnter Suspensionen in einer Versuchsanordnung mit möglichst geringen Fallhöhen untersucht.

Dazu kommt noch, daß die mit den Bodenteilchen in die Suspension gebrachten Elektrolyte in sehr verdünnten Suspensionen ebenfalls sehr verdünnt werden. Dann ist aber ihre koagulierende Wirkung kleiner, und die Bodenteilchen können ein höheres Potential haben. Damit wir genügend große Proben aus den sehr verdünnten Suspensionen bekommen, muß das Gesamtvolumen der Suspension sehr groß sein.

Leider ist die auf S. 78—80 gegebene Korrektur der Schlämmkurven der koagulierenden Bodensuspensionen nicht genau genug, um verwendet werden zu können. Nach dieser Korrektur müßte die Sedimentation der Bodensuspensionen bei 1-, 2-, 4-, 8- usw. facher Konzentration bestimmt werden. Wenn die Koagulation in allen diesen Konzentrationen genau denselben Gesetzen folgen würde, könnte man aus den während der Koagulation erhaltenen Kurven, mit Hilfe unserer Korrektur, angenähert die richtige Verteilungskurve berechnen. Leider folgt aber die Koagulation dieser verschieden konzentrierten Suspensionen nicht genau den gleichen Gesetzen; die konzentrierteren Suspensionen können verhältnismäßig schneller koagulieren, weil wegen der großen Bodenmengen in diesen mehr Elektrolyte, also mehr Koagulatoren vorhanden sein können als in verdünnten Suspensionen. Anderseits ist unsere Berechnungsmethode in weitem Maße von den Versuchsfehlern abhängig. Diese Fehler können nun schon bei der Probenahme für verschiedene Konzentrationen sehr beträchtlich sein. Jedenfalls ist sicher, daß die Koagulation keine Störung der Analyse verursacht hat, und daß man die richtige Sedimentationskurve erhält, wenn man bei der Schlämmanalyse einer Bodensuspension, die man in zwei um das Zwei-

fache variierenden Konzentrationen untersucht hat, genau dieselben prozentualen Sedimentationskurven beobachtet.

Das Schlämmen der Bodensuspensionen in zwei um das Zweifache verschiedenen Konzentrationen kann also als ein Kriterium für die Richtigkeit der Resultate der Schlämmanalyse betrachtet werden.

Im folgenden Kapitel wird eine Methode beschrieben, die ebenfalls die Berechnung der Größenordnung der infolge der Koagulation entstandenen Abweichungen von den Sedimentationskurven gestattet.

II. Eine Verbesserung des G. Wiegnerschen Schlämmapparates und eine Berechnungsmethode zur Ermittelung der Größenordnung der Wirkung der orthokinetischen Koagulation bei der Schlämmanalyse.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kann die Formel 27 annähernd die Größenordnung der orthokinetischen Koagulation angeben. Sie konnte als ein Kriterium für die Richtigkeit der Schlämmanalyse gebraucht werden. Aus dieser Formel läßt sich eine interessante Schlußfolgerung ziehen.

Die mit den „großen" Teilchen heruntergerissene Menge kleinerer Teilchen ist um so größer, je größer das Produkt xt ist. Halten wir es konstant, ist also die Konzentration der Bodensuspension (proportional zu x) konstant, so bleibt die Elektrolytkonzentration auch konstant, und das System koaguliert nach genau bestimmten Gesetzen. Die Zeit kann aber verändert werden, indem man die Fallhöhe verändert. Fallhöhe und Zeit t, in der die Teilchen von dieser Höhe herunterfallen, müssen ja einander proportional sein. Wenn wir die einer Fallhöhe entsprechende Zeit mit t bezeichnen, muß einer zweimal so großen Fallhöhe die Zeit $2t$ entsprechen. Aus diesen zwei Versuchen mit gleichkonzentrierten Suspensionen und um das Zweifache variierenden Fallhöhen folgen die Beziehungen:

$$\Sigma m_{H_1} = \frac{\Sigma m_0}{xt}(1 - e^{-xt}) \text{ und} \tag{A}$$

$$\Sigma m_{H_2} = \frac{\Sigma m_0}{2xt}(1 - e^{-2xt}). \tag{B}$$

Wenn man B durch A dividiert und $xt = y$ setzt, bekommt man

$$\frac{\Sigma m_{H_2}}{\Sigma m_{H_1}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1 - e^{-2y}}{1 - e^{-y}}\right). \tag{43}$$

Daraus kann y ermittelt werden, indem man die Werte der Funktion $\frac{1}{2}\left(\frac{1-e^{-2y}}{1-e^{-y}}\right)$ für jeden y-Wert berechnet und ihn der Reihe nach in eine

Tabelle einträgt oder graphisch darstellt. Aus einer solchen Tabelle oder graphischen Darstellung läßt sich der Wert direkt berechnen. Wenn y bekannt ist, kann auch leicht Σm_0 berechnet werden. Auf diese Weise erhält man also die Größenordnung der Mengen von kleinen Teilchen, die durchschnittlich zur Zeit t im System schweben würden, wenn keine orthokinetische Koagulation gewirkt hätte. Für die genaue Bestimmung dieser Mengen sollten alle Voraussetzungen erfüllt sein, die die Gültigkeit der Formel 27 einschränken.

Da die von uns hier entwickelte rechnerische Korrektur der Schlämmkurven von praktischer Bedeutung sein kann, werden in der Tabelle 11 Zahlenwerte gegeben, die das Rechnen auf ein Minimum beschränken. Angegeben wird der Quotient

$$\frac{\Sigma m_{H_2}}{\Sigma m_{H_1}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1-e^{-2y}}{1-e^{-y}}\right) \text{ und die Zahl } \frac{y}{(1-e^{-y})}.$$

Multipliziert man mit dieser letzten Zahl $\frac{y}{1-e^{-y}}$ die Menge, die im Versuch mit kleineren Fallhöhen durchschnittlich zur Zeit t im System noch schwebte (nicht heruntergefallen war), ausgedrückt in Grammen je Liter, so bekommt man die Größenordnung der Menge, die in diesem Versuch geschwebt hätte, wenn das System gar nicht orthokinetisch koaguliert hätte. Die Berechnung ist also sehr einfach. Man braucht nur diejenige durchschnittliche Teilchenmenge (Gramme je Liter), die im Versuch mit Fallhöhe 2 zur Zeit 2t noch im System schwebte, durch die Teilchenmenge zu dividieren, die im Versuch mit Fallhöhe 1 zur Zeit t im System durchschnittlich (in Grammen je Liter) schwebte. Mit Hilfe dieses Quotienten kann schon aus der Tabelle 11 eine Zahl gefunden werden, die ungefähr zeigt, um das Wievielfache die schwebende Menge im Versuch mit Fallhöhe 1 zur Zeit t kleiner ist als die Menge, die im System durchschnittlich ohne Einwirkung der orthokinetischen Koagulation schweben würde.

Zwei Versuche mit Fallhöhen, die sich um das Doppelte unterschieden, aber mit einer gleichkonzentrierten Suspension, kann man sehr leicht gleichzeitig mit dem G. Wiegnerschen Schlämmapparat durchführen, indem man an diesem Apparat eine Verbesserung anbringt. Das Prinzip des in dieser Hinsicht verbesserten Apparates ist aus Fig. 8

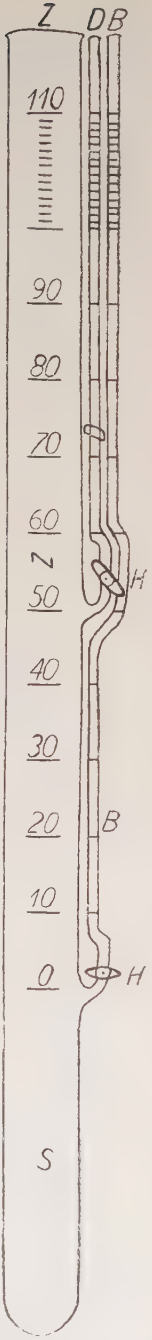

Fig. 8. Der verbesserte Wiegnersche Schlämmapparat.

ersichtlich. Im weiten Fallrohr Z (Durchmesser bei unseren Versuchen 5 cm) läßt man die durch Schütteln gleichmäßig verteilte Suspension sich absetzen. Das kleine Rohr B, das oberhalb des Sackes S (Länge 45 cm) in das große Rohr einmündet, ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Verbindung der beiden Röhren kann durch einen Hahn H hergestellt und unterbrochen werden; zum Füllen und Umschütteln ist der Hahn geschlossen, bei Beginn der Schlämmanalyse wird er geöffnet. Die Aufschlämmung im weiten Fallrohr besitzt ein spezifisches Gewicht, das größer als 1 ist; dadurch ergibt sich eine Differenz zwischen den Höhen der Flüssigkeitssäulen in beiden Röhren. Die Höhendifferenz ist proportional zur Bodenmenge im großen Rohr, und sie nimmt immer mehr ab, je mehr Boden in dem Sack sedimentiert. Durch Bestimmung der Abnahme der Höhendifferenzen bekommt man die Sedimentationskurve der Bodenteilchen. An diesem eben beschriebenen, ursprünglichen Wiegnerschen Schlämmapparat läßt sich jedoch sehr leicht eine Verbesserung anbringen, indem man, statt der kleinen Röhre B, deren zwei (B und D) einfügen läßt. Dann kann die Sedimentationskurve an den Röhren abgelesen werden. In unseren Versuchen betrug die Fallhöhe für das Rohr D 50 cm und für das Rohr B 100 cm. In einem einzigen Versuch konnte also die Sedimentation für zwei sich um das Doppelte unterscheidende Fallhöhen bestimmt werden.

Die Resultate fanden Verwendung bei der Prüfung der Anwendbarkeit der Formel 43 als Kriterium der orthokinetischen Koagulationswirkungen. Vorläufig wurden nur einige Versuche mit einer Quarzsuspension durchgeführt. Die verwendete Quarzmenge betrug 75 g je Liter. Zunächst erfolgte die Untersuchung der Sedimentation in reinem Wasser. Leider machte sich bei diesen Versuchen im reinen Wasser eine Störung bemerkbar, die uns verhinderte, genau zu bestimmen, ob die beiden Kurven für die Fallhöhe 50 und 100 cm identische Resultate lieferten. Wir hatten unsere Quarzsuspension bereits koaguliert, bevor wir einen Parallelversuch im reinen Wasser anstellen konnten. Deswegen wird hier die Sedimentation im Wasser als Resultat einer einzigen Kurve und zwar derjenigen, bei der die Fallhöhe 50 cm betrug (Fallkurve 50), gegeben. Ohne Zweifel können wir diese Fallkurve 50 in reinem Wasser als ziemlich richtig ansehen. (Diese Untersuchungen werden fortgesetzt und später werden genaue Resultate mitgeteilt.) Nach dem Sedimentationsversuche in Wasser wurde wiederum die Quarzmenge gleichmäßig verteilt und mit Hilfe eines langen Glasrohres wurde rasch so viel $CaCl_2$-Lösung gleichmäßig beigemischt, daß die Konzentration

des $CaCl_2$ im System 1/100 n wurde. Darauf folgte ein zwei Minuten langes Schütteln der Suspension und die Bestimmung der Fallkurven. Die Resultate sind in folgender Tabelle 39 wiedergegeben:

Tabelle 39.

Bestimmung der Sedimentationskurven einer koagulierenden Quarzsuspension mit Hilfe des verbesserten Wiegnerschen Schlämmapparates und Berechnung der Fallkurve im nicht koagulierenden System.

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,01 normal.

Σm_{50} = durchschnittliche zwischen Oberfläche (Höhe 100) und der Höhe 50 cm zur Zeit t schwebende Menge Quarzteilchen (Gramm je Liter).

Σm_{100} = durchschnittliche zwischen Oberfläche (Höhe 100) und der Höhe 0 cm zur Zeit 2 t schwebende Menge Quarzteilchen (Gramm je Liter).

Σm_0 = durchschnittliche zwischen Oberfläche (Höhe 100) und der Höhe 50 cm zur Zeit t schwebende Menge Quarzteilchen (Gramm je Liter), wenn keine orthokinetische Koagulation gewirkt hätte.

t = Zeit vom Beginn der Sedimentation an in Minuten.

t	Σm_{50}	2t	Σm_{100}	$\frac{\Sigma m_{100}}{\Sigma m_{50}}$	Σm_0 beob im Wasser	Σm_0 ber.	y
0	75,0	0	75,0	1,0	75	75	—
6	52,3	12	52,9	—	51,9	52,6	—
9	47,0	18	47,4	—	47,3	47,2	—
12	43,4	24	43,6	—	43,9	43,5	—
15	40,3	30	40,9	—	41,6	40,6	—
24	35,0	48	34,5	—	39,0	34,8	—
30	32,4	60	30,7	0,948	37,2	34,3	0,11
36	29,6	72	28,5	0,962	36,0	28,4	0,08
45	27,0	90	25,6	0,948	34,0	28,5	0,11
60	23,3	120	21,5	0,924	32,0	25,2	0,16
75	20,0	150	18,4	0,920	29,0	21,7	0,17
90	17,3	180	15,2	0,879	26,8	19,8	0,28
105	15,7	210	12,5	0,796	25,7	20,0	0,52
120	13,6	240	9,8	0,720	23,9	20,0	0,82
135	12,6	270	8,0	0,635	22,9	22,7	1,31
150	11,3	300	6,5	0,575	21,7	25,2	1,88
180	9,3	360	4,95	0,527	20,2	(28,1)	(2,95)
210	8,31	420	3,90	—	—	groß	—
240	6,6	480	3,3	—	18,6	„	—

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß unsere Berechnungsmethode erlaubt, die Fallkurve eines langsam koagulierenden Systems derart zu korrigieren, daß sie gleich der Fallkurve des gleichen, aber nicht koagulierenden Systems wird. Z. B. betrug zur Zeit t = 120 Minuten die noch schwebende Quarzmenge nach Kurve 50: 13,6 g und nach der Kurve 100: 9,8 g. Aus diesen Zahlen berechnet man, daß in einem nicht koagulierenden System 20,0 g schweben würden: in Wirklichkeit beobachtet man 23,9 g. Für die Zeiten t = 135, 150, 180 ist die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Mengen auch ziemlich gut. Es ergibt sich also, daß die von uns entwickelte Methode als Kriterium für die Richtigkeit der Schlämmanalyse verwendet werden kann. In einem weiteren Versuch wurde das System noch rascher koaguliert. Dabei war die Konzentration des Koagulators im System 0,025 normal. Tabelle 40 zeigt die Resultate.

Tabelle 40.

Bestimmung der Sedimentationskurven einer koagulierenden Quarzsuspension mit Hilfe des verbesserten Wiegnerschen Schlämmapparates und Berechnung der Fallkurve für ein nicht koagulierendes System aus den gewonnenen Resultaten.

Koagulator: $CaCl_2$. Konzentration im Koagulationsgemisch: 0,025 n.

t Minuten	Σm_{50}	2t Minuten	Σm_{100}	$\frac{\Sigma m_{100}}{\Sigma m_{50}}$	Σm_0 beob im Wasser	Σm_0 ber.	y
0	75,0	0	75,0	—	75	75,0	0,0
5	58,4	10	55,0	—	—	56,7	0,0
10	41,6	30	42,0	—	41,6	41,8	0,0
30	33,9	60	31,7	0,935	37,2	35,4	0,14
60	24,3	120	18,8	0,774	32,0	32,4	0,60
90	16,6	180	12,3	0,74	26,9	23,5	0,73
120	9,7	240	6,66	0,68	26,8	15,5	1,03
150	6,67	350	2,85	—	21,7	groß	—

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß auch in diesem verhältnismäßig schnell koagulierenden System bei Anwendung unserer rechnerischen Korrektur sich ziemlich genau die Größenordnung der richtigen Fallkurven ermitteln läßt. Nun interessiert uns noch die Frage, was für Fallkurven wir in einer schon völlig koagulierten Suspension finden werden. Da, wie sich aus unseren früheren Betrachtungen ergibt, in solchen Suspensionen die Koagulation nicht mehr wirken kann, sollten sowohl die Fallkurven 50 und 100 übereinstimmende Resultate ergeben.

Wie aus den Zahlen der folgenden Tabelle 41 hervorgeht, ist dies wirklich der Fall. Die Tabelle gibt die Sedimentation unserer Quarzsuspension an, nachdem diese mit $CaCl_2$ schon völlig koaguliert worden war. Die Resultate der Fallkurven 50 und 100 sind innerhalb der Fehlergrenzen genau gleich.

Tabelle 41.

Sedimentation einer völlig koagulierten Quarzsuspension, bestimmt bei den Fallhöhen von 50 und 100 cm. Koagulator: $CaCl_2$; Konzentration im Koagulationsgemisch: 1 n.

t Minuten	Σm_{50}	2t Minuten	Σm_{100}
0	75,0	0	75,0
5	53,3	10	55,0
15	38,6	30	39,0
30	28,4	60	28,5
60	16,1	120	15,8
90	6,0	180	6,3
120	0,4	240	0,3

Da die Untersuchungsresultate mit dem verbesserten Wiegnerschen Schlämmapparat in Übereinstimmung mit der orthokinetischen Koagulationstheorie sind, können sie als Bestätigung dieser Theorie aufgefaßt werden. Die hier kurz dargestellten Untersuchungen über die Schlämmanalyse werden fortgesetzt.

E. Zusammenfassung der Resultate.

In der Einleitung wird gezeigt, daß bisher nur die durch die Brownsche Molekularbewegung verursachte Koagulation Gegenstand eingehender theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen ist. Über die Koagulation durch Rühren sind auch bereits einige Untersuchungen gemacht worden. Es wird hervorgehoben, daß eine weitere Koagulationsursache auch in der gleichgerichteten Bewegung der Teilchen liegen kann (z. B. die Fallbewegung der sedimentierenden Teilchen). Nach dem Vorschlag von Herrn Prof. G. Wiegner wird die durch die Brownsche Molekularbewegung verursachte Koagulation als „perikinetische Koagulation" bezeichnet. Die durch gleichgerichtete Bewegung verursachte Koagulation wird von ihm „orthokinetische" Koagulation genannt. In dieser Arbeit werden die Gesetze der orthokinetischen Koagulation untersucht.

Vor der genauen Formulierung des orthokinetischen Koagulationsverlaufes werden vorerst die perikinetischen Koagulationstheorien in allen ihren Schlußfolgerungen diskutiert. Von diesen werden alle die geprüft, die als Grundlage der Entwicklung der orthokinetischen Koagulationstheorie Verwendung finden können. Aus der Diskussion der perikinetischen Koagulationstheorie ergibt sich eine wichtige, bis jetzt noch nicht nachgeprüfte Schlußfolgerung, nämlich daß in Systemen, in denen die Teilchenzahlen verhältnismäßig sehr klein sind (etwa 10^7 oder weniger je ccm), die perikinetische Koagulation so langsam wirkt, daß sie für kürzere Zeitabschnitte vernachlässigt werden kann. Die experimentelle Prüfung dieser Schlußfolgerung zeigt, daß die M. v. Smoluchowskische Koagulationstheorie auch in dieser Hinsicht richtig ist. Ferner zeigt sich, daß diese Theorie sehr genau den raschen Koagulationsverlauf von Paraffinsolen und von verdünnten feindispersen Quarz-, Ton- und Graphitsuspensionen beschreibt. Aus der Berechnung für diese Dispersoide ergibt sich ein Wert von der Größenordnung 2 für das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$. Dies bedeutet, daß wie bei Goldsolen auch bei diesen Dispersoiden die Teilchen während der Koagulation praktisch erst bei der Berührung aneinander adhärieren.

Nach Diskussion der perikinetischen Koagulationstheorien und der Gesetzmäßigkeit der Fallbewegung der Teilchen wird zur theoretischen Untersuchung der orthokinetischen Koagulation übergegangen. Zuerst werden Diskussionen über die Größe des Raumes gemacht, aus dem die sich schnell bewegenden großen Teilchen die kleinen Teilchen in einer Sekunde attrahieren. Dieser Raum wird „Hautraum" genannt. Die Abhängigkeit des Hautraumes von Größe, Radienverhältnis und Mengen der großen und kleinen Teilchen wird diskutiert. Daraus ergibt sich „a priori", daß die orthokinetische Koagulation nur in polydispersen, aber nicht in monodispersen Systemen wirken kann.

Es werden dann die Formeln für den orthokinetischen Koagulationsverlauf abgeleitet. Die Ableitung erfolgt in zwei Abschnitten: Zuerst wird die orthokinetische Koagulation für solche Systeme formuliert, in denen sie praktisch allein die Ursache der Koagulation ist (wie z. B. in vielen Bodensuspensionen). Dann wird auch für einige wichtige Spezialfälle der Gesamteinfluß der peri- und orthokinetischen Koagulation angenähert berechnet, und es folgt eine Diskussion aller möglichen Fälle.

Die Formeln beschränken sich nicht lediglich auf die rasche Koagulation, sondern sie sind auch auf die langsame Koagulation ausgedehnt worden. Die Gültigkeit der Formeln wurde mit Quarz- und Tonsus-

pensionen und mit Goldsolen geprüft. Es ergab sich, daß die theoretisch abgeleiteten Formeln genau den Koagulationsverlauf beschreiben können, und daß demnach in den untersuchten Systemen die orthokinetische Koagulation wirkt.

Es ergab sich allerdings bei der Untersuchung mit Quarz- und Tonsuspensionen, daß sehr große Teilchen keine kleineren attrahieren und mithin gar nicht orthokinetisch koagulierend wirken. Bei kleineren Teilchen ist die orthokinetische Koagulationswirkung sehr leicht nachweisbar. Die Radiengrößen, bei denen der orthokinetische Koagulationseffekt aufhört, sind kleiner für Quarzteilchen, als für Ton- oder Bodenteilchen.

Bei der Aufschlämmung vollkommen koagulierter Quarz- und Bodensuspensionen bekommt man stets dieselben Verteilungskurven. Ein erneuerter Elektrolytzusatz kann diese Verteilungskurven nicht verändern. Bei solchen Suspensionen sind die Teilchen schon so groß, daß sie orthokinetisch nicht mehr koagulieren.

Wie durch die Berechnungen gezeigt wurde, koagulieren die Goldsole unter gewöhnlichen Verhältnissen nur perikinetisch; erst beim Zentrifugieren können in grobdispersen Goldsolen orthokinetische Koagulationserscheinungen hervorgerufen werden. Überhaupt dürfte die orthokinetische Koagulation nur sehr wenig in verdünnten kolloiden Systemen wirken. In konzentrierten kolloiden Systemen dürfte ihre Wirkung schon deutlich nachweisbar sein.

Sehr deutlich, sogar manchmal als einziger Koagulationstypus, ist dagegen die orthokinetische Koagulation in groben, sedimentierenden Systemen, wie z. B. in Bodensuspensionen wirksam. Manchmal brauchen bei der Berechnung des Koagulationsverlaufes dieser Suspensionen nur die Gesetze der orthokinetischen Koagulation berücksichtigt zu werden.

Nachdem die experimentelle Prüfung der orthokinetischen Koagulationstheorie durchgeführt ist, werden mit ihrer Hilfe einige Koagulations- und Sedimentationserscheinungen diskutiert.

Die Bildung von Schichten in koagulierenden Suspensionen wird mit Hilfe der orthokinetischen Koagulationstheorie erklärt, und die Richtigkeit der Erklärung wird experimentell geprüft.

Zur Erklärung der Ursachen der Entstehung von S-förmigen Koagulationskurven, also des sogenannten autokatalytischen Koagulationsverlaufes, wird ein neuer Anhaltspunkt gegeben.

Die Schlämmanalyse kann erst dann zuverlässige Resultate geben, wenn das Potential der Teilchen das kritische Potential übersteigt. Die Methoden der Vorbereitung der Bodenproben zur Schlämmanalyse haben

also auch zur Aufgabe, das elektrokinetische Potential der Bodenteilchen über das kritische Potential zu erhöhen. Dazu muß jeder Bodentypus und vielleicht jede einzelne Bodenprobe speziell vorbereitet werden.

Für den Fall, daß es nicht gelingt, das Potential der Bodenteilchen über das kritische zu erhöhen, werden die Verhältnisse diskutiert, in denen die Wirkung der orthokinetischen Koagulation die Resultate der Schlämmanalyse am wenigsten beeinflußt.

Ebenso wird auch ein mathematisches Kriterium zur Beurteilung der Richtigkeit der Resultate der Schlämmanalyse und der Größenordnung der Wirkung der Koagulation abgeleitet.

Um die praktische Anwendbarkeit dieses Kriteriums zu erhöhen, wird der G. Wiegnersche Schlämmapparat abgeändert. Mit Hilfe dieses veränderten Apparates läßt sich sehr einfach und ohne Zeitverlust die Richtigkeit der Schlämmanalyse kontrollieren. Wie die mit Quarzsuspensionen durchgeführten Untersuchungen zeigen, kann man auch rechnerisch sehr einfach die Größenordnung der Koagulationswirkungen ermitteln.

Die diesbezüglichen Untersuchungen werden fortgesetzt.

Vorliegende Arbeit wurde im agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Vorstand des erwähnten Laboratoriums, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Wiegner, meinen herzlichen Dank auszusprechen für sein unermüdliches Interesse, seine wertvollen Ratschläge, sein weitgehendes Entgegenkommen, sowie für die Erleichterungen bei der Durchführung der praktischen Arbeiten in seinem Laboratorium.

Auch möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Valmari, Herrn Dr. K. Huhtala, Herrn Direktor K. K. Järvinen, Herrn Mag. phil. E. Tommila und Herrn Mag. phil. U. Sipinen meinen besten Dank für manchen guten Rat aussprechen.

Herrn Dr. Fr. Werner, Herrn H. Ossent und Herrn M. Günthard danke ich bestens für die Hilfe bei der Abfassung dieser Arbeit in deutscher Sprache.